THOMSON-CSF

LABORATOIRE CENTRAL DE RECHERCHES

THÈSE

de

DOCTORAT D'ÉTAT
ès Sciences Physiques

présentée à

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
PARIS VI

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES

par

Jean MASSIES

Sujet de la thèse : L'EPITAXIE PAR JETS MOLÉCULAIRES : APPLICATION A L'ÉTUDE DE LA SURFACE Ga As {001} ET DE SON INTERACTION AVEC UN MÉTAL

soutenue le 22 Avril 1982 devant le jury composé de :

MM. M. BALKANSKI	*Président*
A. AUTHIER	
L. LASSABATERE	
J. P. NOBLANC	*Examinateurs*
NUYEN T. LINH	
C. SEBENNE	
E. SPITZ	

UNIV.
LIBRARY
ILL.

THOMSON-CSF

LABORATOIRE CENTRAL DE RECHERCHES

THÈSE

de

DOCTORAT D'ÉTAT
ès Sciences Physiques

présentée à

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
PARIS VI

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES

par

Jean MASSIES

Sujet de la thèse : L'EPITAXIE PAR JETS MOLÉCULAIRES : APPLICATION A L'ÉTUDE DE LA SURFACE Ga As {001} ET DE SON INTERACTION AVEC UN MÉTAL

soutenue le 22 Avril 1982 devant le jury composé de :

MM. M. BALKANSKI	*Président*
A. AUTHIER	*Examinateurs*
L. LASSABATERE	
J. P. NOBLANC	
NUYEN T. LINH	
C. SEBENNE	
E. SPITZ	

Je n'aime point ceux qui se font un mérite d'avoir péniblement oeuvré. Car si c'était pénible, ils auraient mieux fait de faire autre chose.

André GIDE

Les nourritures terrestres

Ce travail a été réalisé dans le cadre du Laboratoi Central de Recherches de Thomson-CSF dirigé par Monsieur E. SPITZ, dans le groupe de Physique dirigé par Monsieur D. KAPLAN. Je tiens à les remercier ici du soutien qu'ils m'ont apporté.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur NUYEN T. LINH, Chef du Laboratoire Matériaux et Composants Hyperfréquences, qui par son enthousiasme et ses idées, une collaboration constante, mais aussi une amicale confiance, m'a permis de mener à bien ce travail.

L'épitaxie par jets moléculaires a été développée dans notre laboratoire avec P. ETIENNE. Ce travail lui doit beaucoup. Je le remercie pour l'aide précieuse qu'il n'a cessé de m'apporter depuis mon entrée au laboratoire, malgré le surcroit de travail que cela lui a souvent demandé.

Je voudrais également remercier tous ceux qui au sein de l'équipe Jets Moléculaires ont participé, parfois étroitement, à ce travail : G. BICHON, J. CHAPLART, P. DELESCLUSE, P. DEVOLDERE, J.M. DONAVY, A. DORIATH et J.P. LEVY. Je ne saurais oublier ici F. DEZALY qui m'a aidé techniquement et a toujours fait preuve d'un grand calme devant mes fréquentes sautes d'humeur. B. DAVID m'a apporté une aide essentielle dans la conception et la maintenance de la partie électronique relative aux

.../

systèmes d'épitaxie utilisés, et je l'en remercie vivement. Mes remerciements vont également à M. LAVIRON pour son aide en technologie et à mon oncle D. DELAGEBEAUDEUF qui m'a fait bénéficier de sa grande expérience de la physique des semiconducteurs.

Enfin je voudrais remercier C. BARRET (Institut d'Electronique Fondamentale, PARIS XI, ORSAY) et M. SAUVAGE (LURE et Université P. et M. Curie) pour leur collaboration active au niveau du travail de thèse, et J.P. BIBERIAN, A. CROS, J. DERRIEN, F. SALVAN (Université de Marseille-Luminy), J. BONNET, L. SOONCKINDT L. LASSABATERE (Université des Sciences et Techniques du Languedoc) et C. SEBENNE (Université P. et M. CURIE) pour de nombreuses et fructueuses discussions.

Cette étude a été soutenue par les organismes suivants : D.R.M.E., D.R.E.T. et D.G.R.S.T..

Je remercie Monsieur le Professeur M. BALKANSKI d'avoir accepté de diriger ce travail et de m'avoir constamment encouragé pour le mener à bien.

Je voudrais remercier également Messieurs les Professeurs A. AUTHIER et L. LASSABATERE ainsi que Messieurs J.P. NOBLANC, NUYEN T. LINH, C. SEBENNE et E. SPITZ de me faire l'honneur de bien vouloir juger le travail présenté ici.

AVANT PROPOS

Par souci de concision et de clarté certains développements de points particuliers concernant le travail présenté, déjà publiés par ailleurs ou risquant d'alourdir le texte, sont reportés en annexes (pages jaunes).

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : LA TECHNIQUE DE L'EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES (EJM)

I.1. Principe, bref historique et intérêt..... 3
I.2. Mise en oeuvre : systèmes mis au point au laboratoire et leur évolution..... 5
I.3. Caractéristiques des couches épitaxiales GaAs réalisées..... 11

CHAPITRE II : LA SURFACE GaAs {001} LIBRE OU EN INTERACTION AVEC SES CONSTITUANTS

II.1. Généralités, surface réelle, surface propre... 13
II.2. Obtention d'une surface "propre"..... 14
II.2.1. Erosion ionique et recuit..... 14
II.2.2. Epitaxie par jets moléculaires..... 15
II.3. Reconstruction..... 17
II.3.1. Le rôle de la stoechiométrie de surface... 17
II.3.2. Application à la croissance de GaAs..... 22
II.4. Propriétés électroniques..... 23
II.4.1. Etude en spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons lents (SPEEL)..... 23
II.4.2. Etude par mesures de différence de potentiel de contact (DPC) 27

CHAPITRE III : INTERACTION DE LA SURFACE GaAs {001} AVEC UN METAL

III.1. Généralités..... 33

III.2. Relations épitaxiales..... 35
III.2.1. Aluminium..... 35
III.2.2. Argent..... 39
III.2.3. Epitaxie et liaisons à l'interface métal-semiconducteur..... 41

III.3. Structures de surface des films métalliques obtenus..... 42

III.4. Mode de croissance..... 45
III.4.1. Aluminium..... 45
III.4.2. Argent..... 46

III.5. Topographie..... 48

III.6. Diffusion interfaciale..... 51
III.6.1. Aluminium..... 52
III.6.2. Argent..... 52

CHAPITRE IV : APPLICATIONS

IV.1. Diodes Schottky..... 55
IV.1.1. Généralités..... 55
IV.1.2. Réalisation de contacts Schottky Al monocristallins..... 57

IV.2. Contacts ohmiques..... 66
IV.2.1. Généralités..... 66
IV.2.2. Réalisation de contacts ohmiques Al monocristallins..... 67

IV.3. Structures GaAs/Métal/GaAs..... 73
IV.3.1. Généralités..... 73
IV.3.2. Réalisation de structures GaAs/Ag/GaAs et GaAs/Al/GaAs..... 74

CONCLUSION..... 78

PUBLICATIONS ET BREVETS RELATIFS AU TRAVAIL DE THESE..... 84

BIBLIOGRAPHIE..... 88

ANNEXES

CHAPITRE I

I.1. Epitaxie par jets moléculaires,
Revue Technique Thomson-CSF Vol. 8, p. 5 (1976)

I.2. Un système de jets moléculaires asservis à un spectromètre de masse quadrupolaire,
Journal of Physics E : Scientific Instruments Vol. 10, p. 1153 (1977).

CHAPITRE II

II.1. A propos de quelques modèles de reconstructions de GaAs {001}.

II.2. Méthode d'étalonnage de l'électrode de référence pour la mesure du travail de sortie par la méthode de KELVIN-ZISMAN.

II.3. Stoichiometry effects on surface properties of GaAs {001} grown *in situ* by MBE,
Surface Science Vol. 99, p. 121 (1980)

II.4. Work function measurements on MBE GaAs {001} layers,
Journal of Vacuum Science and Technology Vol. 16, p. 1244 (1979).

CHAPITRE III

III.1. Exemple de mailles de surface pouvant rendre compte du diagramme pseudo C (4 x 4) observé dans le cas de films (011) Ag// {001} GaAs.

III.2. On the growth of silver on GaAs {001} surfaces,
Journal of Crystal Growth, Vol. 56, p. 25 (1982).

III.3. $AgM_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ Auger lineshape variation during the epitaxial growth of Ag onto GaAs {001},
Journal de Physique (Juin 82).

III.4. Characterization of MBE grown silver layers on {001} GaAs surfaces by Synchrotron Radiation Plane Wave techniques,
soumis au Journal of Crystal Growth.

CHAPITRE IV

IV.1. Effects of H_2S adsorption on surface properties of GaAs {001} grown *in situ* by MBE,
Journal of Vacuum Science Technology 17, 1134 (1980)

IV.2. Monocrystalline aluminium ohmic contact to n - GaAs by H_2S adsorption,
Applied Physics Letters, Vol. 38, p. 693 (1981).

INTRODUCTION

Il y a un peu plus d'une dizaine d'années naissait aux Etats-Unis dans les laboratoires de Bell Téléphone une technique d'épitaxie par évaporation et condensation réactive de produits sources, appelée "Molecular Beam Epitaxy" (MBE). Cette technique faisait historiquement suite à la méthode de GUNTHER dite des trois températures, explicitée à la figure 1.

Les premiers résultats de cette technique, appliquée dès le début à la croissance épitaxiale de composés III-V (et plus particulièrement GaAs), n'étaient que très modestes en comparaison de ceux obtenus couramment avec les procédés classiques d'épitaxie en phase vapeur ou en phase liquide, déjà bien implantés à cette époque dans tous les laboratoires d'étude des semiconducteurs. Cependant certaines de ses caractéristiques, et en particulier son caractère de croissance hors équilibre et sa réalisation sous ultra-vide (permettant d'exploiter des techniques de caractérisation *in situ* impossibles à utiliser dans les autres méthodes de croissance épitaxiale) parurent rapidement intéressantes pour beaucoup de chercheurs. C'est ainsi que dans les années 73-74 THOMSON-CSF décida de développer cette technique, devenue Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM), au Laboratoire Central de Recherches.

On s'aperçut très vite qu'une des premières clefs de la réussite d'une telle méthode, outre la réalisation technologique du réacteur d'épitaxie, résidait dans la préparation, la compréhension et le contrôle de la surface de départ. Ainsi, après avoir présenté dans une première partie la technique, sa réalisation dans notre laboratoire et les résultats essentiels obtenus dans le cas de la croissance de GaAs, nous consacrons une seconde partie de l'exposé à la préparation et à l'étude de la surface {001} de GaAs sur laquelle sont réalisées les épitaxies.

D'autre part, une possibilité nouvelle par rapport aux méthodes de croissance épitaxiale classiques et aux perspectives intéressantes est apparue au cours du développement de

la méthode EJM : celle de pouvoir réaliser *in situ* des métallisations sur les couches épitaxiales de semiconducteurs. En effet, les dispositifs électroniques réalisés à partir de telles couches nécessitent la prise de contacts, qu'ils soient de type redresseur (Schottky) ou ohmique. Ces opérations ne peuvent être effectuées qu'à *l'extérieur* des réacteurs d'épitaxies classiques (techniques en phases vapeur ou liquide) et donc après une contamination par l'atmosphère de la surface du semiconducteur. Ce passage à l'atmosphère de la couche semiconductrice est en particulier à l'origine de problèmes liés au mauvais contrôle de la surface, plus ou moins oxydée et perturbée. Nous nous attacherons donc à montrer dans la troisième partie de ce travail, quels avantages on peut tirer de la méthode EJM dans la préparation et l'étude d'interfaces métal/semiconducteur soigneusement contrôlées.

Enfin dans une quatrième partie nous indiquerons quelques applications de ce travail effectivement réalisées (diodes Schottky, contacts ohmiques) ou plus prospectives (épitaxie semiconducteur/métal/semiconducteur).

CHAPITRE I

LA TECHNIQUE DE L'EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES (EJM)

I.1. PRINCIPE, BREF HISTORIQUE ET INTERET

La méthode consiste à faire interagir dans une enceinte à très basse pression résiduelle (ultra-vide) des flux atomiques ou moléculaires d'énergie thermique issus de cellules d'évaporation, sur un substrat généralement monocristallin et porté à une température convenable. Il peut alors s'agir d'*homoépitaxie*, si le substrat est de même nature que la couche déposée, ou d'*hétéroépitaxie* dans le cas contraire. Son développement s'est réalisé essentiellement dans le cadre de la croissance épitaxiale de composés III-V et en particulier de l'arséniure de gallium (GaAs). Considérant d'une part l'importance croissante de ce type de matériau dans l'électronique et l'optique intégrée et, d'autre part, la diminution progressive de l'épaisseur des couches actives utilisées, il s'agissait en effet de mettre au point une technique particulièrement adaptée à la préparation de ces matériaux en couches très minces.

Historiquement l'idée à l'origine de la technique revient à GUNTHER (1) qui à la fin des années 50 était capable de réaliser des couches de composés III-V stoechiométriques par évaporation sous vide selon une méthode dite des trois températures. Cette méthode permettait en effet de pallier un inconvénient majeur des composés III-V : leur évaporation non congruente. L'élément du groupe V (le plus volatil) était obtenu à partir d'une source à la température T_1, telle que la pression résiduelle dans l'enceinte à vide résulte principalement de cet élément, en large excès par rapport à l'élément III. L'évaporation de l'élément III nécessitait l'utilisation d'une température T_3 beaucoup plus importante et le substrat était porté à une température T_2 intermédiaire entre T_1 et T_3, mais suffisamment élevée pour éliminer l'excès de condensation de l'élément du groupe V (Fig. 1). La température T_3 de l'élément métallique (Ga pour GaAs) fixe en fait la vitesse de croissance du dépôt que l'on peut ainsi contrôler facilement.

Un des avantages essentiels de la méthode résulte directement de cet effet : si la vitesse de croissance peut être faible, la maîtrise de l'épaisseur du dépôt est aisée.

Bien que les premiers travaux de GUNTHER datent de la fin des années 50, il a fallu attendre l'avènement de systèmes ultra-vides commerciaux à la fin des années 60 pour assister au développement de la méthode EJM. Les mécanismes de ce type de croissance étaient alors étudiés par ARTHUR (2) puis FOXON et al. (3), tandis que CHO (4) et CHANG et ESAKI (5), développaient la méthode pour l'application respectivement à la réalisation de dispositifs électroniques et à de nouvelles structures qu'on allait appeler les "super-réseaux".

Depuis, la technique a acquis une réputation grandissante dans des secteurs variés de l'électronique et de l'optoélectronique, dont témoigne le nombre d'articles de revue qui lui ont été consacrés récemment (indiqués en références). De façon générale, les domaines d'utilisation de la technique ce sont considérablement élargis ces dernières années, tant par les matériaux traités que par les dispositifs électroniques réalisés. En effet des matériaux aussi différents que semiconducteurs III-V (GaAs, Ga Al As, Ga In As ...), II-VI (Cd Te, Cd Hg Te ...), métaux (Al, Ag, Au, Fe ...) et isolants (CaF_2, MgF_2, Al_2O_3 ...) ont été réalisés en couches minces par EJM. Des dispositifs électroniques aux performances remarquables sont obtenus actuellement, en particulier dans les domaines de l'optoélectronique (Lasers réalisés aux Laboratoires Bell aux USA (6)), de l'hyperfréquence et de la logique rapide (transistors à gaz bidimensionnel d'électrons : travaux de Fujitsu au Japon (7) et de notre laboratoire (8)) ou même de l'énergie solaire (CNRS Meudon et RIBER-ISA (9) par exemple).

Quels sont donc les avantages caractéristiques d'une telle méthode ? On peut les résumer ainsi :

1) Excellent contrôle de la vitesse de croissance

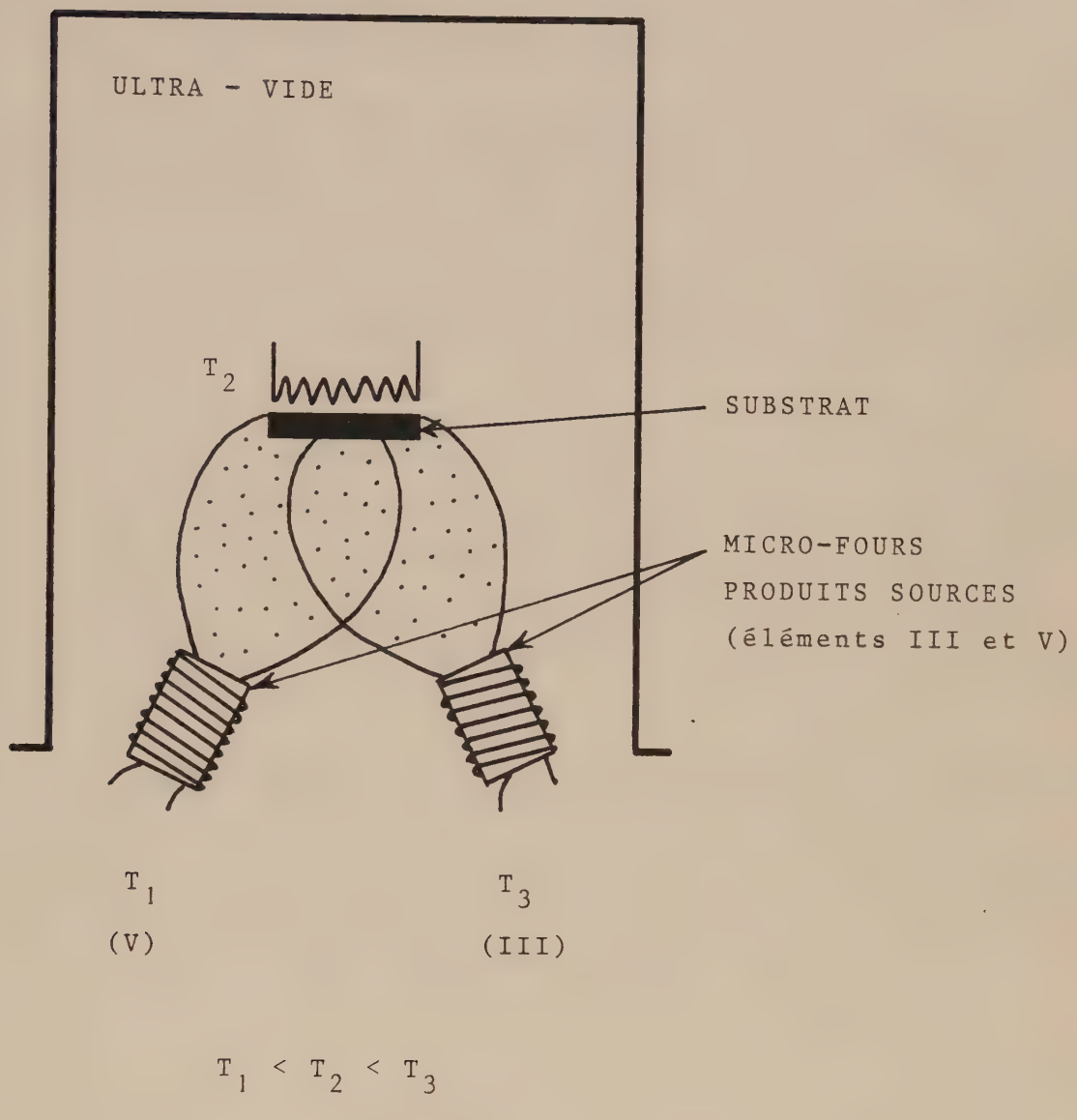


Fig. 1 Méthode des trois températures : shéma de principe dans le cas du dépôt d'un composé III-V

(dans une très large gamme allant de moins de 0.1 µm/h à plus de 10 µm/h) ;

2) Possibilité de réaliser des profils de dopage ou de composition abrupts par interposition de simples écrans mobiles dans les flux (aux limites de diffusion près).

3) Très bonne résolution géométrique de la surface, de l'ordre d'une marche monoatomique (rugosité < 10 Å), les couches obtenues ayant une très bonne réflectivité ;

4) Possibilité de réaliser le dépôt à travers des masques ou de réaliser l'épitaxie de façon sélective sur la surface traitée ;

5) Enfin, caractère tout à fait exceptionnel par rapport aux autres méthodes de croissance épitaxiale, possibilité d'études *in situ* de l'interface de croissance par toute technique faisant intervenir un transport d'électrons dans le vide (diffraction d'électrons, spectroscopie d'électrons, photoémission ...).

Ce dernier point est évidemment essentiel dans le cadre de notre étude où l'intérêt principal est focalisé sur la possibilité de préparer une surface GaAs {001} et de l'étudier sous très basse pression, en interaction avec ses constituants ou avec d'autres éléments adsorbés (Annexe I.1).

I.2. MISE EN OEUVRE : SYSTEMES MIS AU POINT AU LABORATOIRE ET LEUR EVOLUTION

Dans un système d'épitaxie par jets moléculaires l'incorporation d'impuretés indésirables provient essentiellement d'espèces présentes dans la phase gazeuse résiduelle du système ou contenues dans les flux d'évaporation des cellules

sources. L'incorporation de telles impuretés à la couche épitaxiale contrôle ses propriétés de façon plus ou moins critique. Pour obtenir un matériau de grande pureté nécessaire aux applications électroniques ultérieures, les caractéristiques essentielles d'un système EJM seront donc imposées par les éléments suivants :

- pompage avant et pendant la croissance épitaxiale ;
- dégazage des pièces chauffées pendant la croissance (en particulier micro-four échantillon, cellules d'évaporation).

Les critères de conception et de construction d'un système EJM sont donc gouvernés par la nécessité d'avoir d'une part une grande rapidité de pompage sans sacrifier la qualité du vide, et d'autre part des systèmes de chauffage particulièrement peu polluants. Toute l'évolution de la technique s'est réalisée selon ces lignes directives.

Au laboratoire, depuis le début de cette étude (1974) plusieurs systèmes ont été successivement étudiés et réalisés, avec le souci constant de mieux satisfaire les points précédents. Ainsi par exemple, nous avons dès l'origine de cette étude utilisé un pompage cryogénique à hélium liquide pour ses qualités de vide et sa grande rapidité de pompage , particulièrement avantageuse aussi bien pendant les phases de dégazage que pendant la croissance. Notre premier système (1974) en était en effet déjà équipé (Fig. 2) et avait ainsi une pression résiduelle de l'ordre de 1 à 2 $\times 10^{-10}$ Torr après étuvage. Outre ce point important, les principales caractéristiques de ce système étaient l'utilisation de pièges à circulation d'azote liquide autour des cellules d'évaporation (de type horizontal), mais aussi dans la zone de dépôt (Fig. 2 et Annexe I.1) dans le but de réduire au maximum les pressions résiduelles des polluants (H_2O, CO ...). De plus ce système présentait, comme tous ceux conçus au laboratoire depuis, une caractéristique essentielle à nos yeux : un pompage différentiel (réalisé dans ce cas par une pompe ionique) sur l'arrière des cellules d'évaporation (Fig. 2). L'implantation de moyens d'analyse tels que

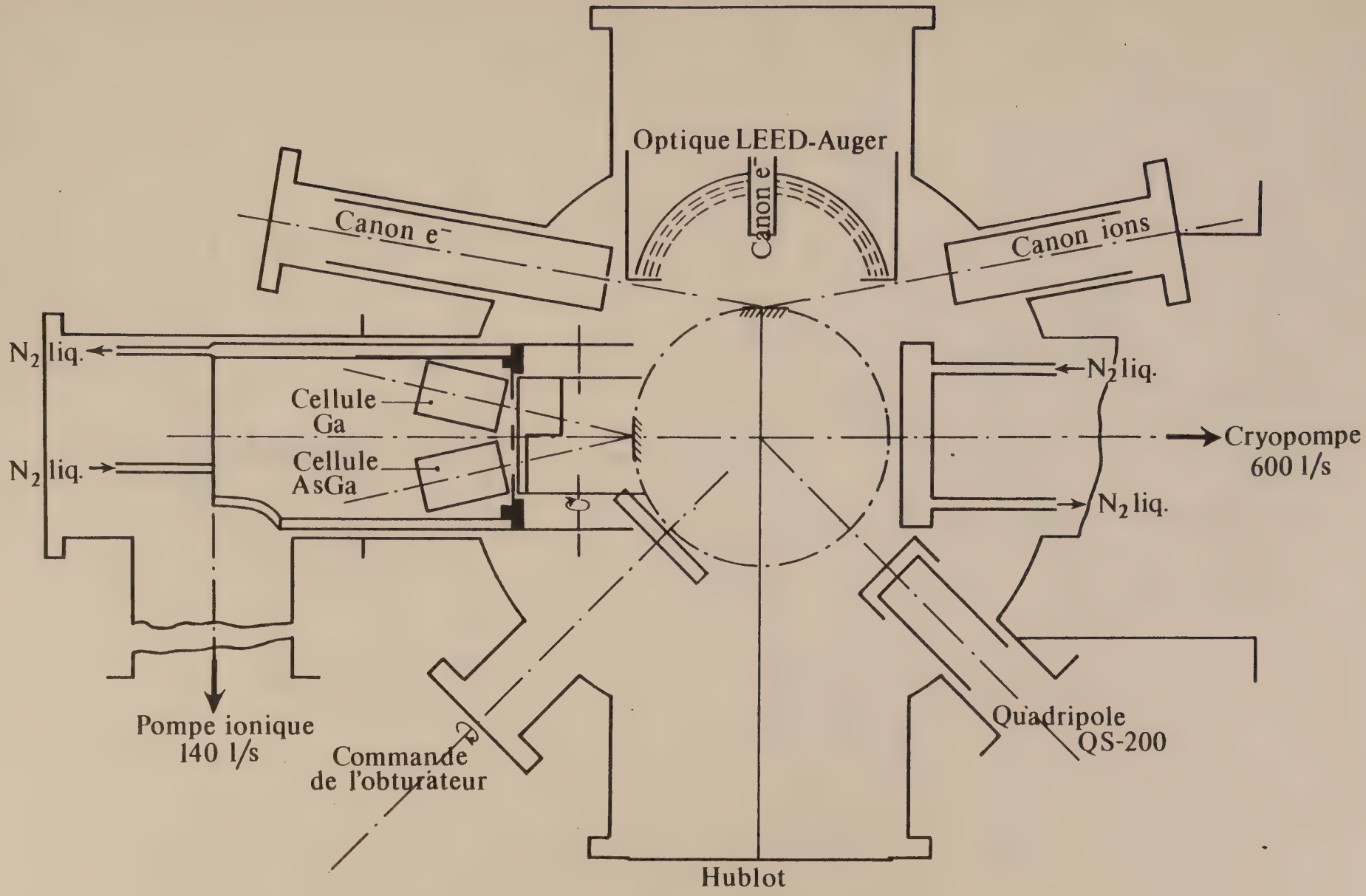
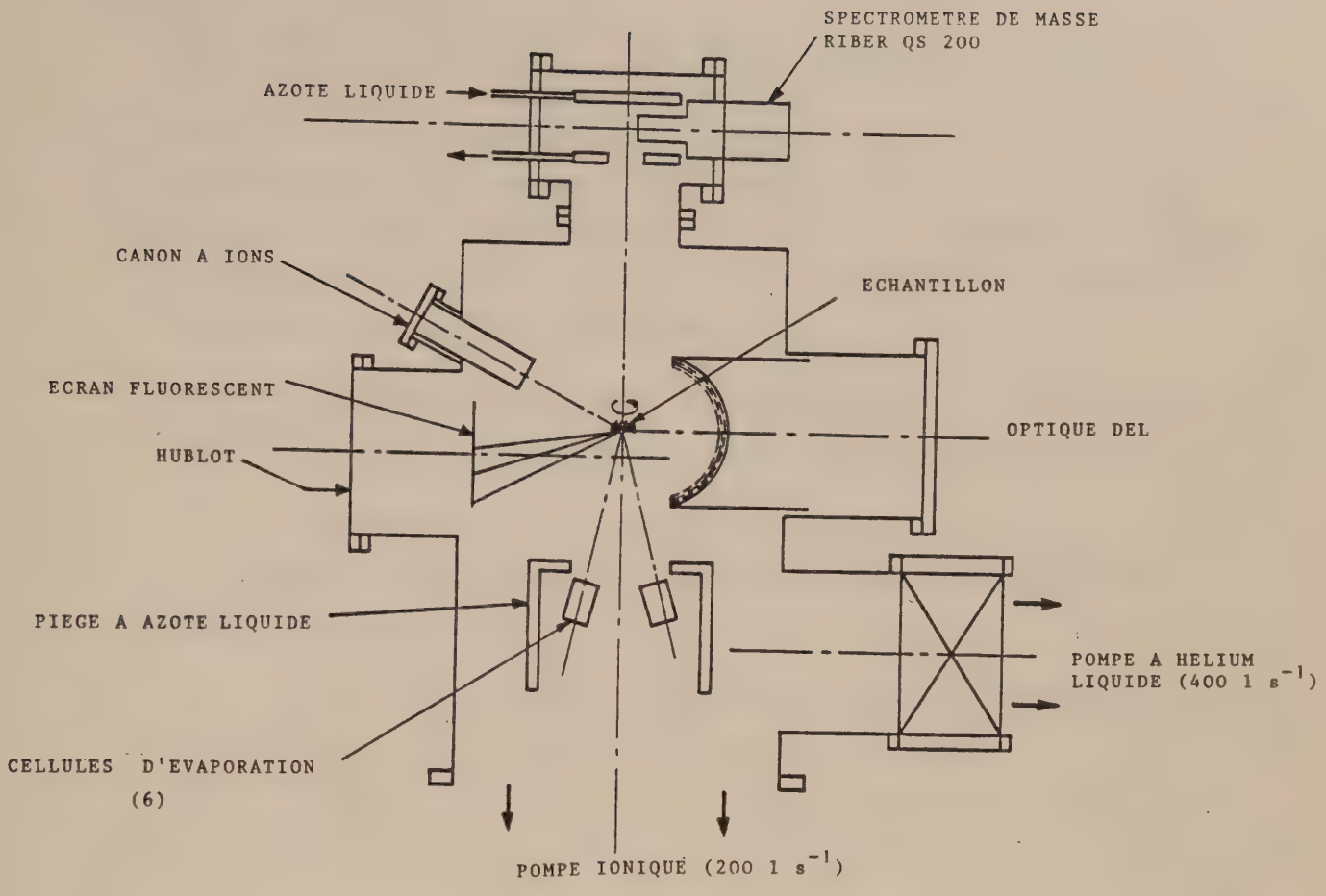
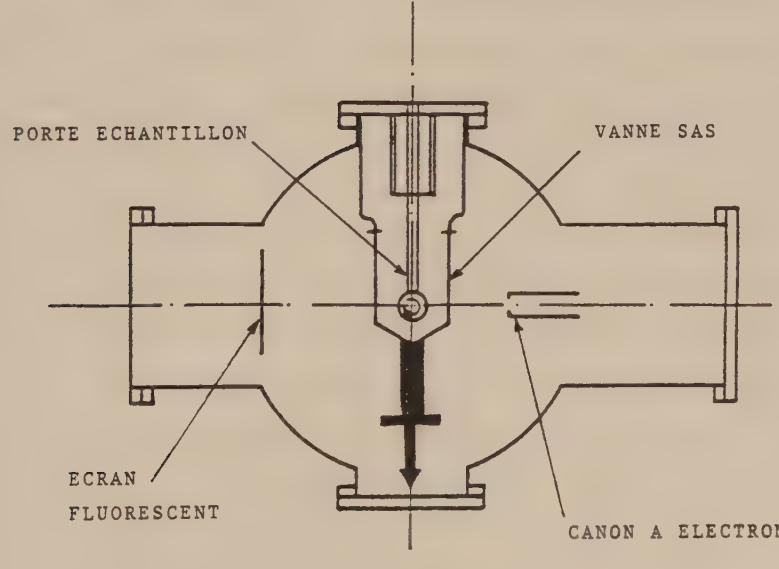


Fig. 2 Coupe horizontale schématique du premier système EJM réalisé au Laboratoire (1974).



a



b

Fig. 3 Schéma du système EJM à cellules verticales (1976) :
a) Coupe verticale; b) Coupe horizontale au niveau du manipulateur-

spectromètre de masse quadrupolaire (analyse des gaz résiduels et des flux d'évaporation) et système combiné d'analyse Auger et de diffraction d'électrons lents (optique 4 grilles) complétaient l'équipement du système. Un canon à ions permettait de plus un nettoyage *in situ* des substrats utilisés. Cependant, ce système était de par sa conception sévèrement limité sur les points suivants :

- faibles dimensions de l'enceinte à vide ne permettant l'utilisation que de trois cellules d'évaporation ;

- obligation d'effectuer la remise à l'air de tout le système pour changer de substrat, c'est-à-dire après chaque évaporation.

Un autre système a été alors conçu (1976) dans l'esprit de remédier à ces inconvénients (Fig. 3, a et b). Ainsi l'utilisation pour la première fois d'une vanne-sas isolant le porte échantillon a été un pas décisif dans l'évolution de la conception des systèmes EJM, permettant le changement rapide du substrat en laissant la chambre d'épitaxie sous vide (Annexe I.2). Des critères de coût de réalisation nous ont fait choisir une géométrie d'évaporation verticale dans le but de loger six cellules d'évaporation sans augmenter considérablement la taille du système, dont le diamètre nominal restait ainsi au standard de 300 mm. Dans ce système, le quadrupôle analyseur de gaz est entouré d'un piège à azote liquide et placé dans l'axe des flux en vue directe des cellules d'évaporation, solutions qui ont toujours été employées depuis au laboratoire, et un canon à électrons de 3 KeV est positionné de façon à pouvoir observer l'image de diffraction de la couche réalisée *pendant la croissance*. La position de la sonde quadrupôlaire, bien centrée par rapport au flux, nous a permis de développer un système d'asservissement des cellules d'évaporation par rapport aux pics de masse des éléments correspondants. Un tel système est beaucoup plus souple et présente plus de possibilités qu'une classique régulation par thermocouple. Il permet par exemple la régulation d'un flux par rapport à un autre (flux d'arsenic suivant le flux de gallium

par exemple). Des détails complémentaires sont donnés en Annexe I.2 et à la référence 10. Bien que la position verticale des cellules ne soit pas très judicieuse (les dépôts sur la partie supérieure du système peuvent retomber dans les cellules d'évaporation ce qui nécessite des nettoyages réguliers de l'enceinte), ce système donne toujours au laboratoire des résultats satisfaisants, dans le cas de l'épitaxie de GaAs notamment. Un système très voisin où le pompage des espèces résiduelles pendant l'évaporation présente une amélioration est également en service actuellement (depuis 1979) au laboratoire. Ce système est entièrement doublé à l'intérieur par une enveloppe à circulation d'azote liquide (Fig. 4). Dans ce système, d'excellents résultats sont obtenus dans la réalisation d'hétérojonctions GaAs/Ga Al As à dopage modulé (8), (11).

Le premier système décrit (Fig. 2) et dans lequel la présente étude a commencé, a été au cours des années considérablement modifié dans le but :

1) d'utiliser plusieurs cellules d'évaporation (6),

2) d'utiliser des moyens d'analyse *in situ* protégés autant que faire ce peut des produits d'évaporation,

3) d'introduire des échantillons de façon rapide et sans remettre le système à la pression atmosphérique.

L'amélioration concernant le point 3 n'a été en fait apportée que très récemment (1981) par l'adjonction d'une canne spéciale d'introduction rapide de fabrication RIBER-ISA.

Le système résultant de ces modifications, représenté aux figures 5 et 6, est toujours du type à évaporation horizontale mais comprend deux niveaux : la croissance épitaxiale est réalisée au niveau inférieur où elle peut être contrôlée par spectrométrie de masse et diffraction d'électrons en incidence rasante (Fig. 5 a), tandis que l'étude *in situ* du substrat avant la croissance ou de la couche épitaxiée peut être réalisée au niveau supérieur (Fig. 5 b) grâce à un système

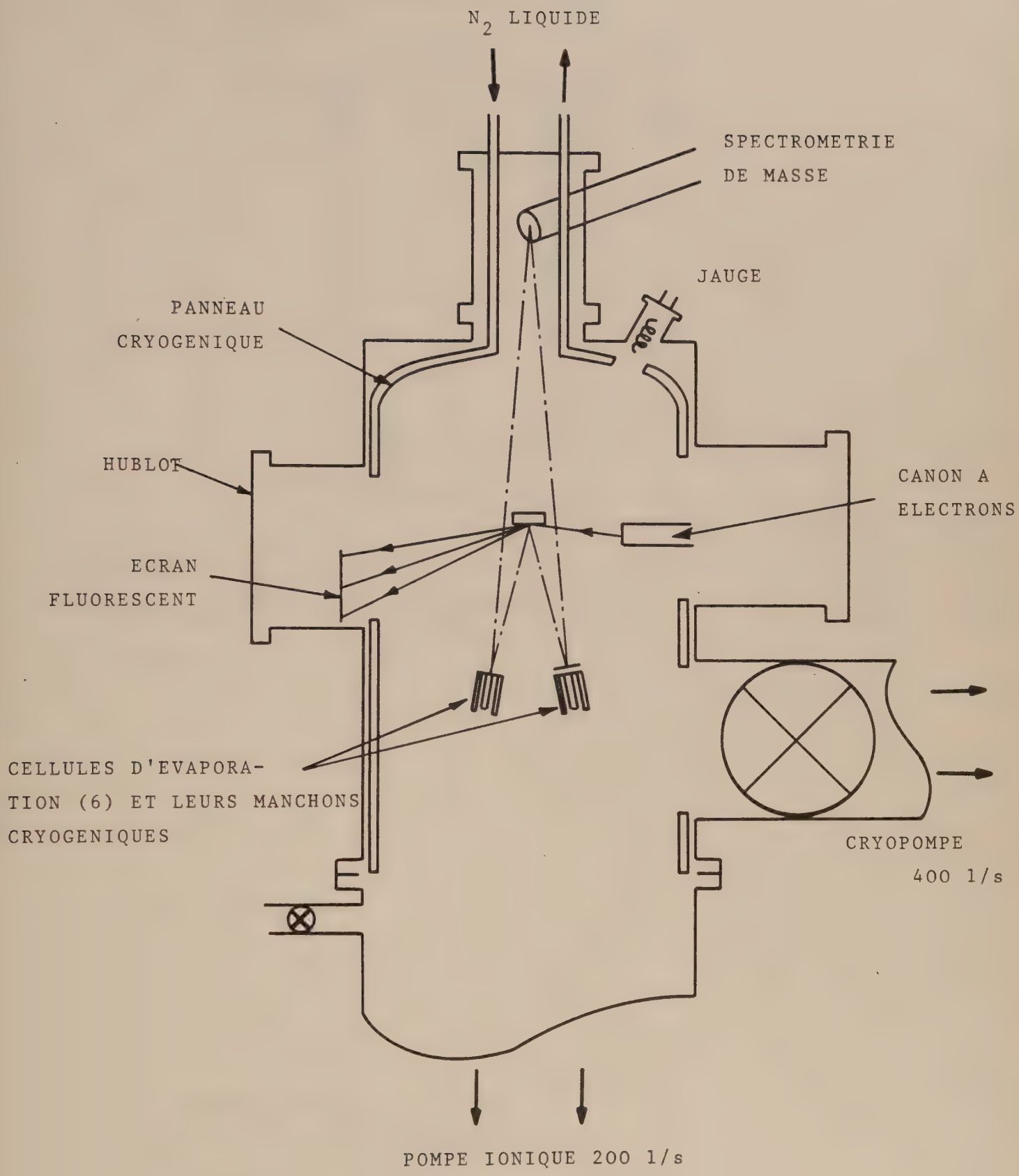


Fig. 4 Système EJM à double paroi refroidie à l'azote liquide (1979).

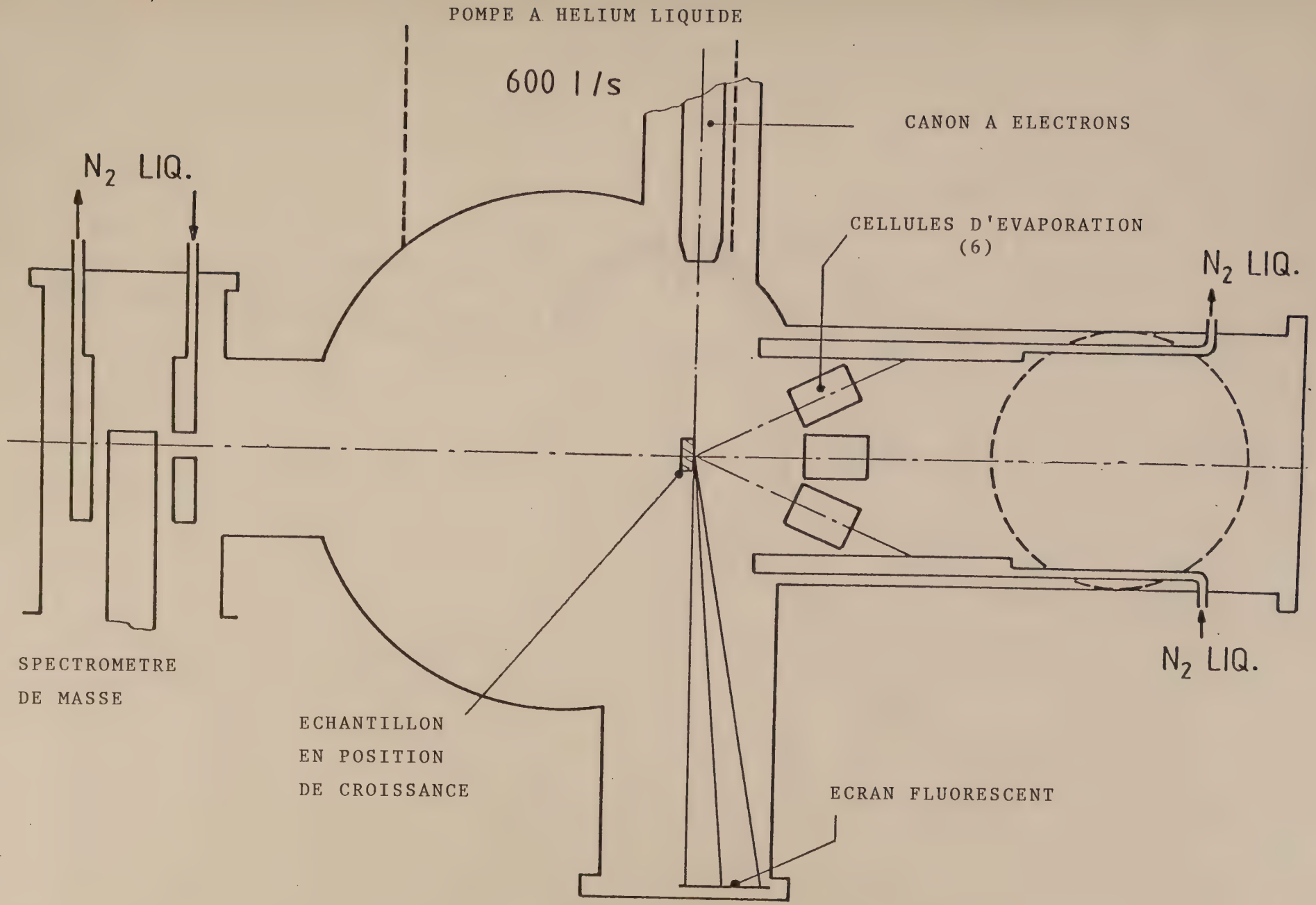


Fig. 5a Système EJM principalement utilisé au cours de l'étude présentée : coupe horizontale de la partie évaporation (croissance GaAs).

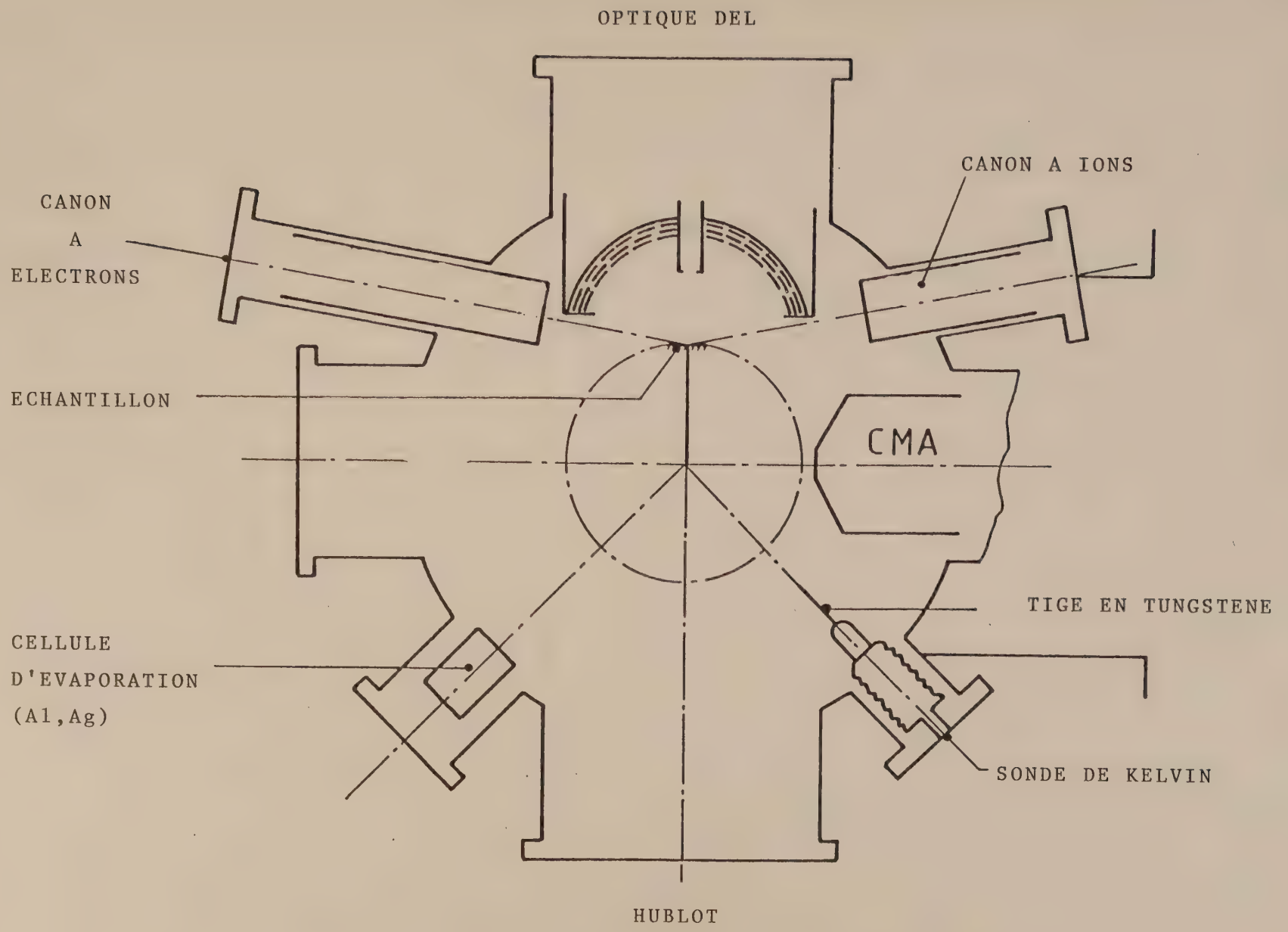


Fig. 5b Système EJM principalement utilisé au cours de l'étude présentée : coupe horizontale de la partie étude de surface.

de translation verticale de l'échantillon de 200 mm. Les instruments d'analyse,protégés par des obturateurs,comprennent essentiellement une optique de diffraction d'électrons lents, un analyseur à miroir cylindrique (CMA) avec canon à électrons (3 KeV) coaxial (spectroscopie Auger, spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons) et un système d'électrode vibrante (mesure du travail de sortie). La figure 6 représente une vue d'ensemble du système EJM et la figure 7 un détail montrant la partie supérieure de l'enceinte à vide (niveau analyse). Notons que c'est avec ce système, dans la présente version et dans la version initiale de la figure 2, qu'ont été obtenus les résultats que nous présenterons dans les chapitres suivants.

Parallèlement à l'évolution générale concernant la conception des systèmes EJM, les cellules d'évaporation ont elles aussi été considérablement améliorées. Les améliorations essentielles ont porté aussi bien sur la conception (géométrie du creuset, écrans thermiques) que sur la nature des matériaux employés. Ainsi, très rapidement nous avons adopté une géométrie originale du creuset d'évaporation (Fig. 8) permettant d'éviter au maximum la pollution de l'échantillon par les produits de dégazage de l'élément chauffant (cette géométrie a été par la suite adoptée par RIBER-ISA). Ces creusets sont généralement réalisés en nitrure de Bore pyrolytique de qualité spéciale (Union Carbide), bien que les cellules d'arsenic, de taille plus grande et dont la température de fonctionnement est relativement basse ($\sim$ 250°C), sont souvent équipées de creusets en quartz de synthèse ultra-pur (type Suprasil). Le processus de dégazage des creusets et de leurs micro-fours est également d'une importance primordiale et doit être particulièrement soigné. Nettoyage et dégazage de l'ensemble des cellules d'évaporation se font en plusieurs étapes : décapage chimique des pièces métalliques ou isolantes avant montage, dégazage préalable du fil chauffant à haute température dans un système à vide réservé à cet usage, dégazage des creusets de nitrure de bore à haute température

(1300 °C) et nettoyage complémentaire de ces creusets par du gallium chauffé autour de 600°C (utilisation des propriétés d'alliage de ce métal pour éliminer les éventuelles impuretés métalliques).

Enfin nous dirons quelques mots concernant les micro-fours de chauffage échantillon. Il est souhaitable d'éviter que des pièces d'acier inoxidable ne soient chauffées directement ou indirectement dans ces micro-fours. Aussi dans notre cas ils sont réalisés en molybdène et corindon.

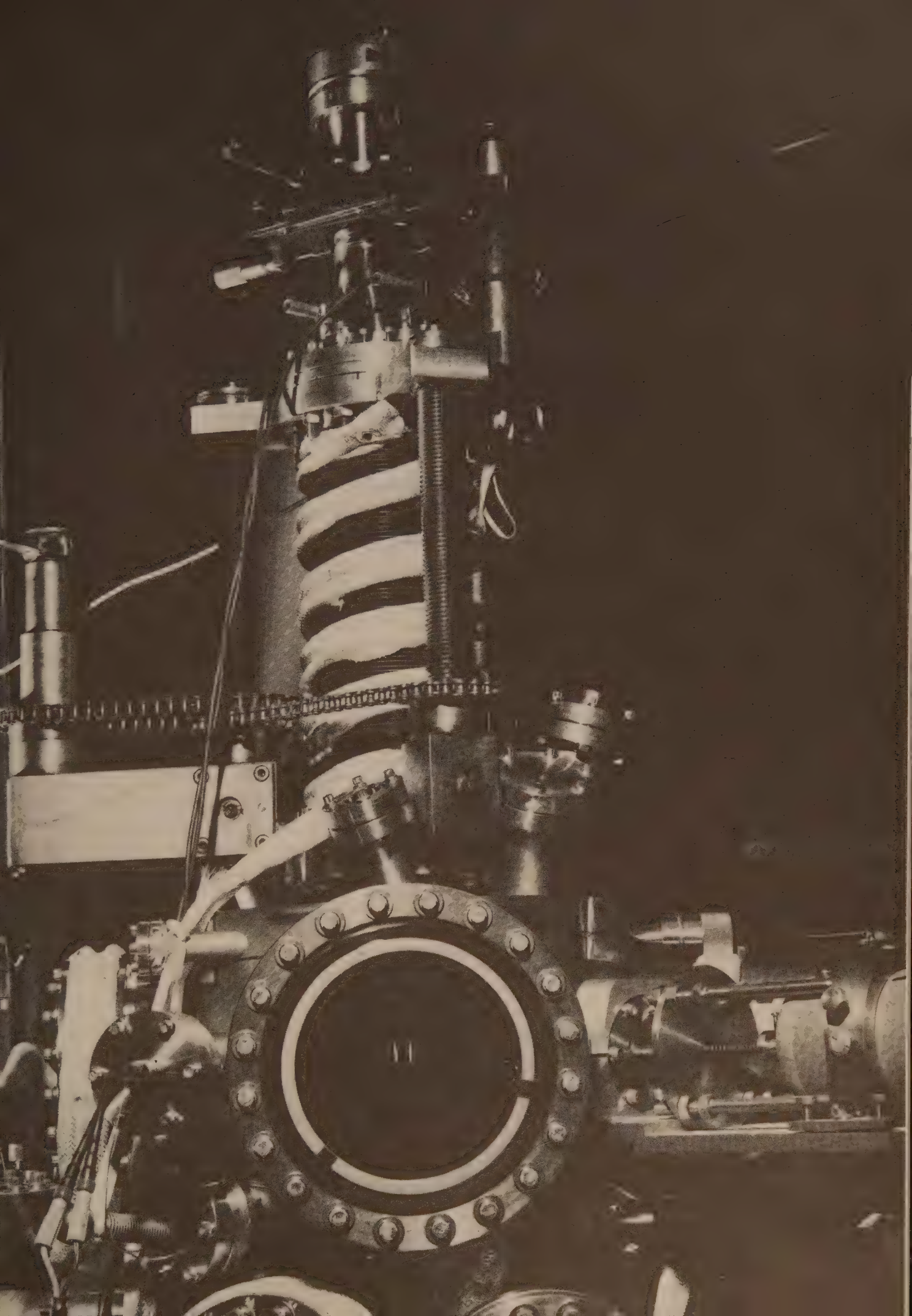
Une façon efficace de juger un système EJM, tant du point de vue de sa conception générale que de celui de la fabrication des cellules d'évaporation et du micro-four échantillon (mais aussi de leur dégazage préalable) est de considérer le spectre de masse enregistré pendant l'évaporation. Un exemple de résultats significatifs est reporté aux figures 9, a et b qui représentent respectivement des spectres de masse correspondant à une croissance épitaxiale de GaAs réalisée dans le premier système utilisé au laboratoire (Fig. 2) et dans le système plus évolué représenté à la figure 5. Un critère important est la comparaison d'un pic lié aux produits sources (gallium par exemple) à celui du CO (masse 28) principal polluant (avec H_2O) des systèmes EJM. Si l'on considère par exemple le rapport signal CO^+/ signal Ga^{2+} on obtient une valeur d'environ 3,5 dans le cas du premier système et de 0,1 dans celui du système plus évolué développé ultérieurement. L'amélioration des caractéristiques entre ces deux systèmes EJM résulte :

1) de soins particuliers apportés au niveau de la conception, de la fabrication et du dégazage des cellules d'évaporation (état de l'art décrit précédemment) ;

2) de l'utilisation intensive de pièges à circulation d'azote liquide ;

3) de l'utilisation d'un système d'introduction d'échantillons évitant la remise à l'air de la chambre d'épitaxie.

Fig. 6 et 7 →



Bien évidemment, l'évolution constante des systèmes s'est traduite par une amélioration considérable de la qualité des couches épitaxiales réalisées, comme nous allons le voir au paragraphe suivant.

I.3. CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DES COUCHES EPITAXIALES D'ARSENIURE DE GALLIUM REALISEES :

Les couches épitaxiales de GaAs réalisées dans le premier système EJM décrit précédemment (Fig. 2) ont progressivement évolué avec l'amélioration des divers processus de dégazage, du type hautement résistif (1974), à un type n de niveau résiduel élevé ($\sim 10^{16}$ cm^{-3}) et de mobilité faible ($\sim$ 2000 $cm^2 v^{-1} s^{-1}$), puis finalement (1976) à un type p résiduel qui n'a cessé de s'améliorer depuis. En effet, un faible dopage résiduel de type p (peut être dû au carbone) est actuellement la caractéristique générale correspondant à l'état de l'art de l'EJM. Dans les systèmes utilisés au laboratoire par exemple, les épitaxies non intentionnellement dopées sont de type p avec un dopage variant de 1 à quelques 10^{14} cm^{-3} (mobilité de Hall μ de l'ordre de 450 $cm^2 v^{-1} s^{-1}$ à l'ambiante et de 7000 $cm^2 v^{-1} s^{-1}$ à 77°K). Avec un tel résiduel on obtient des couches de type n par dopage à l'étain ou au silicium de 0,5 - 1 $\times 10^{15}$ cm^{-3} ($\mu_{300°K}$ 8000 - 7000 $cm^2 v^{-1} s^{-1}$, $\mu_{77°K}$ 60000 - 40000 $cm^2 v^{-1} s^{-1}$) à quelques 10^{19} cm^{-3} ($\mu_{300°K,77°K}$ 900 - 1000 $cm^2 v^{-1} s^{-1}$).

Nous avons reporté à la figure 10 quelques résultats d'effet Hall (méthode de Van der Paw) qui nous semblent particulièrement révélateurs de l'importance de l'évolution des systèmes EJM décrite au paragraphe précédent. Ces résultats sont représentatifs des couches épitaxiales utilisées dans la présente étude et ont été obtenus dans le système de la figure 5 avant et après l'adjonction de la canne de transfert d'échantillons (évitant l'ouverture après chaque évaporation). On

peut constater que la zone des faibles dopages est particulièrement sensible à l'amélioration réalisée, puisque les points correspondants sont nettement au dessus de ceux obtenus dans la version dépourvue de système de transfert. Notons cependant que la majorité des points reportés se trouvent dans la zone de dopage 10^{16} - 10^{17} utilisée pour l'application aux diodes Schottky (voir chapitre IV), peu sensible à la diminution du dopage résiduel.

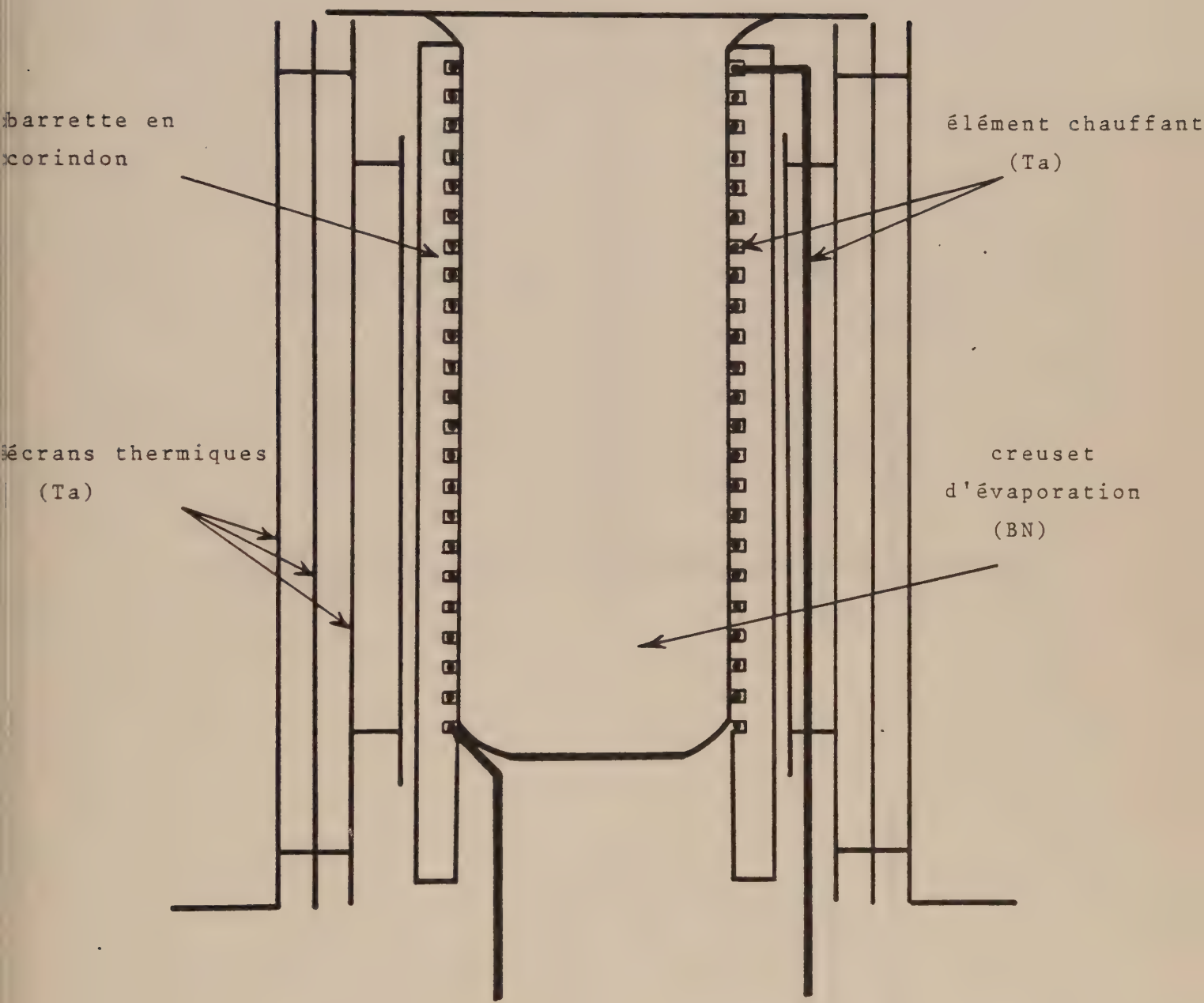


Fig. 8 Schéma d'une cellule d'évaporation réalisée au laboratoire.

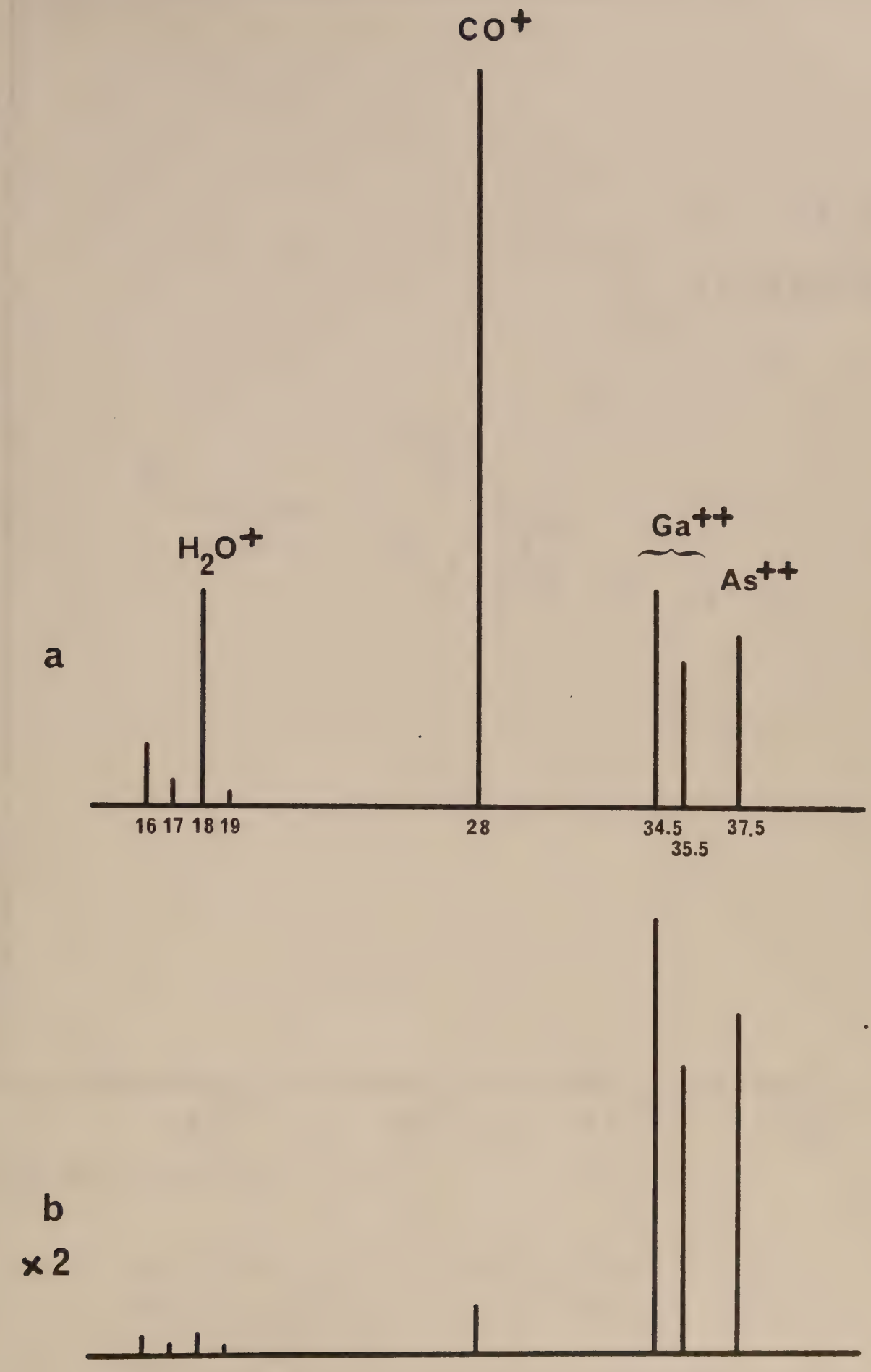


Fig. 9 Spectres de masse enregistrés pendant une croissance épitaxiale GaAs: a) dans le système schématisé à la figure 2 (1974); b) dans le système de la figure 5 (1981).

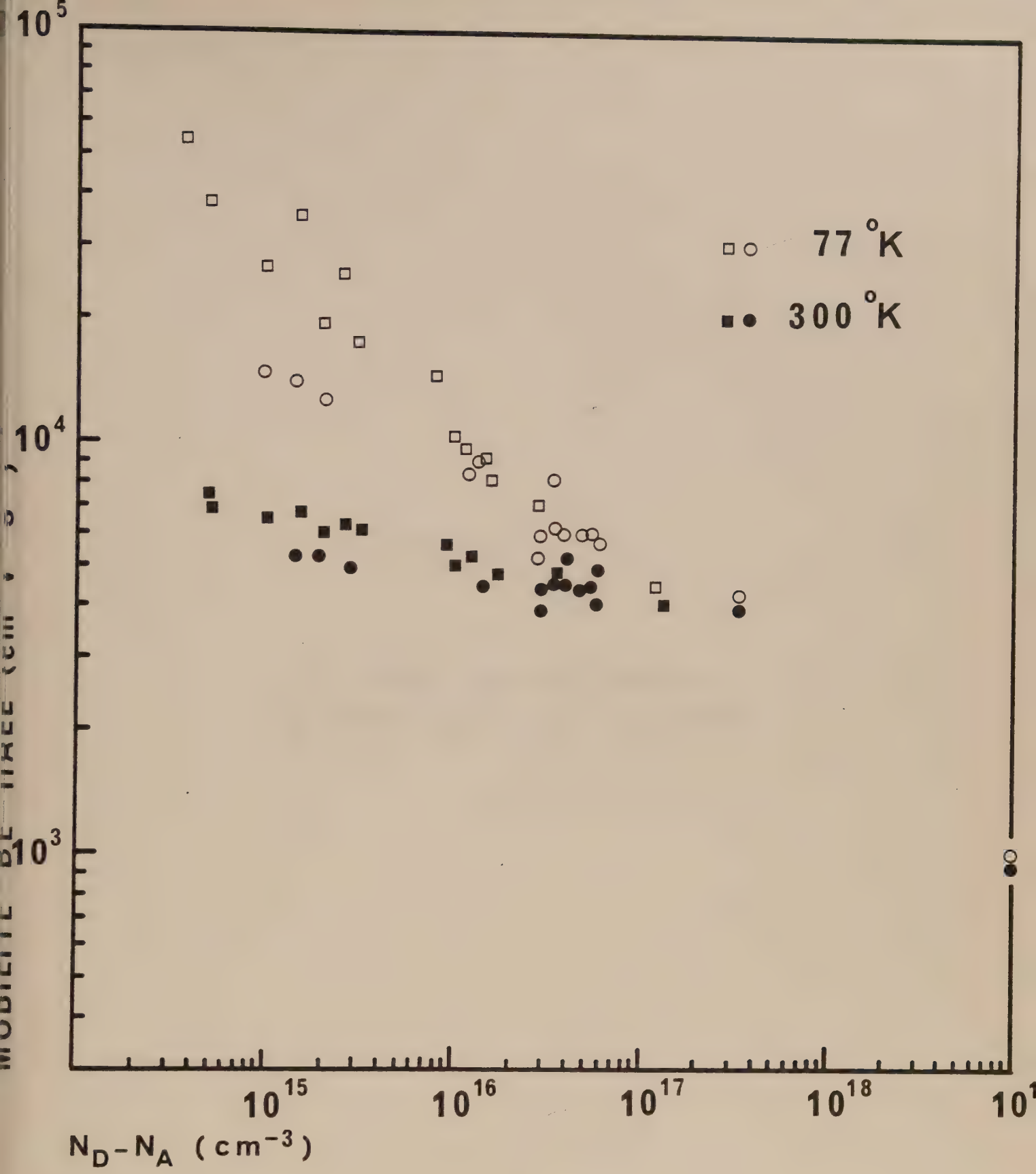


Fig. 10 Mobilité en fonction du taux de dopage (Sn)

● ○ système EJM dépourvu de dispositif de transfert d'échantillons

■ □ système EJM avec dispositif de transfert d'échantillons.

CHAPITRE II

LA SURFACE GaAs {001} LIBRE OU EN INTERACTION AVEC SES CONSTITUANTS

II.1. GENERALITES, SURFACE REELLE, SURFACE PROPRE

Il est tout d'abord important de rappeler que la face de clivage dans les composés III-V étant d'orientation {011}, les autres faces sont obligatoirement obtenues par sciage du monocristal,le plus près possible du plan considéré. En conséquence, lorsqu'on parle d'une surface {001}, il faut être conscient qu'il s'agit en fait toujours d'une *approximation* de l'orientation idéale {001}. Ainsi la coupure du cristal sera faite à 1°, 0,5° ou, au mieux dans notre cas, 10' d'angle, de l'orientation {001} exacte. Il y aura donc toujours sur une telle surface des marches plus ou moins espacées selon la proximité au plan idéal. Ceci doit être gardé à l'esprit car ces marches, même très espacées (dans notre cas de l'ordre de 800 à 1000 Å au mieux) et donc en densité assez faible, pourront jouer un rôle dans l'initiation de processus d'adsorption ou de nucléation. D'autre part cette surface doit, après sciage, subir plusieurs polissages dont la dernière phase consiste en un polissage mécano-chimique brome-méthanol. Il en résulte une surface communément qualifiée de "miroir optique", mais dont la rugosité quoique faible n'est bien évidemment jamais nulle. En outre, la spectroscopie Auger montre qu'une surface ainsi préparée est toujours contaminée, même après une attaque chimique de type $H_2 SO_4/H_2 O_2$ ou $NH_4 OH/H_2 O_2$, par des espèces oxygénées et carbonées en quantité plus ou moins importante. Une surface de ce type est généralement appelée surface réelle. Il est évident que les propriétés d'une telle surface ne sauraient être assimilées aux propriétés *intrinsèques* de la surface formée uniquement des constituants de volume du semiconducteur, la surface propre.

Mis à part le caractère fondamental de telles considérations, il y a un intérêt pratique primordial à obtenir une surface propre dans l'application qui nous préoccupe ici : la croissance épitaxiale. L'exemple de la contamination due au carbone est à ce titre particulièrment significatif. En effet,

si l'oxygène présent sur la surface est désorbé par un traitement thermique correspondant à la température d'épitaxie (550 - 600°C), le carbone persiste. De plus nous avons observé qu'il induit une modification irréversible de la surface. L'image de diffraction d'électrons en incidence rasante ou d'électrons lents est alors en effet caractéristique d'un facettage du plan diffracteur (12). Nous avons pu mettre en évidence la nature des faces responsables d'un tel facettage en diffraction d'électrons lents : il s'agit de plans {011}, plus stables que le plan {001} initial. La symétrie d'ordre 4 de la surstructure due à ces plans {011} implique qu'ils ont une disposition pyramidale sur la surface {001} (voir Annexe I.1). Ultérieurement, LAURENCE et al. (13) ont observé un phénomène identique et ont estimé la concentration de carbone provoquant une telle déstabilisation du plan {001} comme étant de l'ordre de 6×10^{-2} monocouche. La persistance de ces effets de facettage pendant la croissance épitaxiale, montre que la perturbation apportée à la surface initiale a des conséquences considérables sur la qualité du matériau épitaxié.

Il est donc indispensable, sous le double propos de l'étude des propriétés intrinsèques de la surface et de l'application à la croissance épitaxiale, d'obtenir une surface {001} propre. Le terme "propre" étant limité bien sûr à la caractérisation que l'on peut en faire, en l'occurence ici, l'examen en spectroscopie Auger (limite de détection 10^{-2} - 10^{-3} monocouche adsorbée en surface).

II.2. OBTENTION D'UNE SURFACE PROPRE

II.2.1. EROSION IONIQUE ET RECUIT

Lorsqu'un simple traitement thermique n'est pas suffisant, la méthode la plus couramment utilisée pour obtenir une surface propre est l'érosion ionique. En utilisant des ions

argon de faible énergie (200 à 500 eV), correspondant à un courant ionique sur l'échantillon d'environ 4 $\mu A/cm^2$ (durée 30 mn à 1 h), on obtient généralement une surface propre aux limites expérimentales près. Si l'on associe à ce traitement une phase de recuit thermique (de 500 à 600°C), qui peut d'ailleurs être simultanée à la phase d'érosion, on obtient une surface ordonnée (la phase d'érosion ionique seule conduit à une surface désordonnée). Le type de reconstruction obtenu dépend, via la stoechiometrie de surface, de la température et de la durée du recuit (paragraphe suivant). Notons que les surstructures observées se situent toujours dans la partie riche en gallium du diagramme de phase de la surface. Ceci s'explique par l'évaporation préférentielle de l'arsenic durant la phase de recuit thermique (bien qu'il existe peut être également des phénomènes d'érosion préférentielle). Cependant, toutes les surstructures reportées au tableau I peuvent être obtenues par recuit ultérieur de la surface sous pression d'arsenic (14). Bien que cristallographiquement (15) ou spectroscopiquement il n'existe apparemment pas de différence notable entre les surfaces ainsi préparées et celles obtenues par épitaxie décrites au paragraphe suivant, l'étude des jonctions de type Schottky réalisées sur ces surfaces nous a permis de montrer que la phase d'érosion ionique entrainait une perturbation irréversible des caractéristiques électroniques du matériau dans la zone de surface (voir paragraphe IV.1.1). Nous avons donc rapidement abandonné ce type de préparation.

II.2.2 EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES

Nous avons dit précédemment que la croissance épitaxiale de GaAs {001} ne pouvait être correctement réalisée sur une surface présentant une trop forte contamination carbonée ($> 6 \times 10^{-2}$ monocouche). Nous avons donc mis au point une méthode de préparation chimique de la surface qui consiste simplement en un polissage au brome-méthanol très dilué sur sup-

port papier spécial, *immédiatement avant* l'introduction de l'échantillon dans le système EJM (et en particulier, après le collage à l'indium de l'échantillon sur son support). La contamination carbonée a pu ainsi être, de façon reproductible, ramenée à un niveau résiduel très faible ne compromettant pas la stabilité thermique de la surface {001}. L'échantillon est alors dégazé à la température d'épitaxie ou légèrement au dessus (550 à 600°C), *sous flux d'arsenic* pour compenser l'évaporation préférentielle d'arsenic. La croissance proprement dite (flux As_4 et Ga) peut alors être réalisée. Pendant la croissance, différentes surstructures peuvent être observées par diffraction d'électrons en incidence rasante, dépendant à la fois du rapport As/Ga dans les flux incidents et de la température de croissance. Dans la zone de température utilisée (550 - 600°C) et en excès d'arsenic (de l'ordre de 1×10^{-6} Torr dans notre système), paramètres correspondant aux conditions normales de croissance, on observe généralement à l'interface de croissance une reconstruction C(2 × 8). Si le flux d'arsenic est progressivement diminué (ou à flux constant, la température d'épitaxie augmentée), on observe successivement des surstructures de type 1 × 6, 3 × 1, 4 × 1 et finalement C(8 × 2) pour laquelle la surface commence à se dégrader (apparition de micro-gouttelettes de gallium). Cette dernière surstructure est dite communément "stabilisée" gallium par opposition à la C(2 × 8) observée dans des conditions d'excès d'arsenic, et donc "stabilisée" arsenic. Nous verrons au paragraphe suivant, de manière plus quantitative, ce que veulent dire ces termes qualitatifs introduits par CHO (16) qui le premier a observé ces deux surstructures caractéristiques pendant la croissance épitaxiale de GaAs {001} par jets moléculaires.

II.3. RECONSTRUCTION

II.3.1. LE ROLE DE LA STOECHIOMETRIE DE SURFACE

Une des caractéristiques les plus étonnantes de la surface {001} est la variété des reconstructions dont elle est le siège. Ceci témoigne de l'instabilité de la surface idéale, mais aussi de chacune des reconstructions observées. Il est ainsi assez probable que de nombreux paramètres influencent au second ordre le processus général de reconstruction de la surface. Cependant il nous est apparu assez rapidement que le paramètre principal est lié à la notion de *stoechiométrie de surface* (17), (voir Annexe II.3). Cette notion est directement reliée à la concentration des atomes d'arsenic et de gallium à la surface. La surface {001} étant pôlaire elle est idéalement formée d'un plan d'arsenic (orientation $(00\bar{1})$) ou de gallium (orientation (001)). En fait la proximité des plans Ga et As selon l'axe <100> (1/4 du paramètre) et le mode de préparation (notamment traitement thermique) résultent, comme nous l'avons vu, en une surface de composition variable. Cependant il est assez raisonnable de penser que la reconstruction C(2 × 8), qui apparait dans les conditions normales de croissance, correspond à une surface quasi-stoechiométrique, c'est-à-dire avec un recouvrement en arsenic

$$\theta_{As} = \frac{\text{nombre d'atomes d'arsenic à la surface}}{\text{nombre d'atomes de surface}} \simeq 0,5$$

Ceci découle, comme nous allons le voir, de la considération des mécanismes de croissance (Annexe I.1). En effet ARTHUR (18) a montré que le coefficient de collage de l'arsenic était, à la température de l'épitaxie, strictement dépendant de la présence de gallium. Ainsi lorsque le flux d'arsenic est seul à interagir avec la surface, le coefficient de collage de l'arsenic est à la température d'épitaxie, voisin de 0. Par contre si l'on associe au flux d'arsenic un flux de gallium, chaque

atome de Ga arrivant sur la surface permettra la fixation d'un atome de As (le coefficient de collage du gallium est toujours de 1 dans la zone de température utilisée). Le processus de croissance se trouve ainsi *auto-régulé* et permet l'obtention de couches épitaxiales ayant une stoechiométrie très voisine de celle du GaAs massif, si l'on prend soin d'opérer avec un flux d'arsenic en excès. Ce schéma simplifié est en fait modulé par la température du substrat : lorsque cette température augmente, les phénomènes de réémission de l'arsenic augmentent et il est ainsi nécessaire pour un flux de gallium constant d'augmenter le flux d'arsenic incident. Notons que ce phénomène de dépendance du coefficient de collage de l'arsenic traduit simplement le fait que dans la zone de température utilisée (550 - 600°C) il est possible de faire croître une couche Ga, ou une couche de composition GaAs, mais qu'il n'est par contre pas possible d'obtenir une couche épaisse As.

Puisque dans les conditions normales de croissance on observe une reconstruction C(2 × 8), on peut donc considérer qu'elle correspond à une surface où les atomes As et Ga sont présents en quantités à peu près égales ($\theta_{As} \simeq 0,5$). Par recuit après l'interruption de la croissance (arrêt des flux incidents) à des températures de plus en plus élevées, l'évaporation préférentielle de l'arsenic va induire une séquence structurale correspondant à une diminution du nombre des atomes d'arsenic à la surface (tableau I). Par contre, si l'on refroidit l'échantillon en présence d'un flux d'arsenic, on peut progressivement saturer la surface par adsorption d'atomes As jusqu'à l'obtention d'une phase désordonnée de type 1 × 1 (seules les taches de la diffraction de volume sont visibles) (tableau I). Nous avons montré qu'il est ainsi possible en jouant simplement sur la température de recuit et la pression d'arsenic, d'explorer tout le diagramme de phase de la surface GaAs {001} (17). Cependant les indications concernant la composition de la surface selon ces simples considérations ne sont que très approximatives et restent qualitatives.

TEMPERATURE °C	650	550	500-400	350-300 150
MAILLE DE SURFACE	4x6 C(8x2)	4x1 3x1 C(6x4)	1x6 C(2x8)	C(4x4) (1x1)
MODE D'OBTENTION	ADSORPTION DE Ga	CROISSANCE EPITAXIALE OU RECUIT D'UNE C(2x8)		ADSORPTION DE As_4
POURCENTAGE D'ARSENIC				
AUGER	0,27 0,22	0,37	0,52 0,61	0,86
PHOTOEMISSION	0,31 0,52		0,42 0,89	1

Tableau I

Reconstructions de la surface GaAs {001} et leurs conditions d'obtention.

Ultérieurement à ce premier travail, DRATHEN et al. (19) ont d'une part retrouvé la séquence structurale du tableau I et ont établi, par mesures en spectroscopie Auger des pics As et Ga de basse énergie, des compositions de surface pour les surstructures observées. Nous avons reporté les valeurs ainsi déterminées au tableau I. Notons tout d'abord que ces valeurs correspondent bien à l'idée qualitative que nous venons de donner. Cependant, des mesures analogues de rapport de pics Auger As et Ga effectuées sur un grand nombre d'échantillons nous ont montré qu'en fait, *pour une surstructure donnée*, le rapport As/Ga peut varier de façon très significative. Il existe ainsi de ce point de vue, un large recouvrement des différentes reconstructions observées dont nous donnons un exemple au tableau II. Ceci peut s'expliquer à notre avis en considérant les différents points suivants :

i) il existe un domaine de composition pour lequel une reconstruction donnée reste stable ;

ii) il peut exister de grandes différences entre la composition de la surface et celle de la zone du matériau sous-jacent, dues aux détails du processus d'obtention de la surstructure considérée : durée du recuit, pression résiduelle d'arsenic, *rapidité du refroidissement de la surface* (les observations Auger ou de diffraction d'électrons lents ne sont réalisées qu'à relativement basse température $\leq$ 100°C). On peut ainsi par exemple obtenir une surface riche en arsenic après un recuit prolongé à haute température si l'on refroidit très rapidement l'échantillon (ségrégation de l'arsenic à la surface) : ceci a pour conséquence l'apparition d'une surstructure caractéristique de la partie du diagramme de phase de surface riche en arsenic, tout en correspondant à une zone du matériau sous-jacent enrichie en gallium. Une telle situation n'est pas une vue de l'esprit, comme le montre l'exemple suivant. Lorsque, par suite d'un déficit en arsenic pendant la croissance ou d'un recuit prolongé à haute température, la

surface est obtenue riche en gallium (C(8 × 2), 4 × 6), elle est caractérisée visuellement par un *aspect laiteux*. Cependant, par recuit à faible température sous pression d'arsenic on peut obtenir toutes les reconstructions de la partie du diagramme de phase riche en arsenic (C(2 × 8), C(4 × 4), 1 × 1) sans pour autant que le caractère laiteux de la surface disparaisse. Ceci est bien significatif de la différence qu'il peut exister entre composition de surface et stoechiométrie du matériau sous-jacent. Le signal Auger mesuré correspondant à plus du dernier plan de la surface (les transitions basse énergie utilisées correspondent à une profondeur d'échappement des électrons de l'ordre du paramètre de GaAs, c'est-à-dire à 4 plans alternés As et Ga, voir par exemple Annexe IV.1), on peut ainsi observer de grandes variations de la composition apparente de la surface.

D'autre part, il faut considérer ici un aspect important des diagrammes de diffraction d'électrons lents correspondant aux surstructures reportées. Il y a deux composantes essentielles à ces diagrammes : l'une due aux électrons diffractés par un réseau périodique donnant lieu à des tâches bien définies, l'autre correspondant à des centres diffuseurs désordonnés de la surface ayant pour conséquence un fond continu d'électrons diffusés plus ou moins intense. Cette dernière est implicitement négligée lorsqu'on parle de reconstructions C(2 × 8), 1 × 6, etc. Elle n'en est pas moins essentielle dans la compréhension de la surface, en particulier dans le cas de GaAs où elle est toujours importante. De plus, pour certaines reconstructions il apparait sur le diagramme de diffraction des effets de lignes dus à un désordre unidirectionnel qui n'interviennent pas dans la notation de WOOD (20) utilisée ici. C'est ainsi que les points en 1/8 ne sont jamais bien résolus pour la reconstruction dite C(2 × 8), (alors qu'ils le sont dans le cas de la C(8 × 2)) et font souvent place à une ligne diffuse en 1/2. De la même façon, le diagramme de diffraction correspondant à la reconstruction 1 × 6 montre en fait l'existence de lignes diffuses en 1/3 (Fig. 11). Tous ces phénomènes de désordre peuvent être associés à des

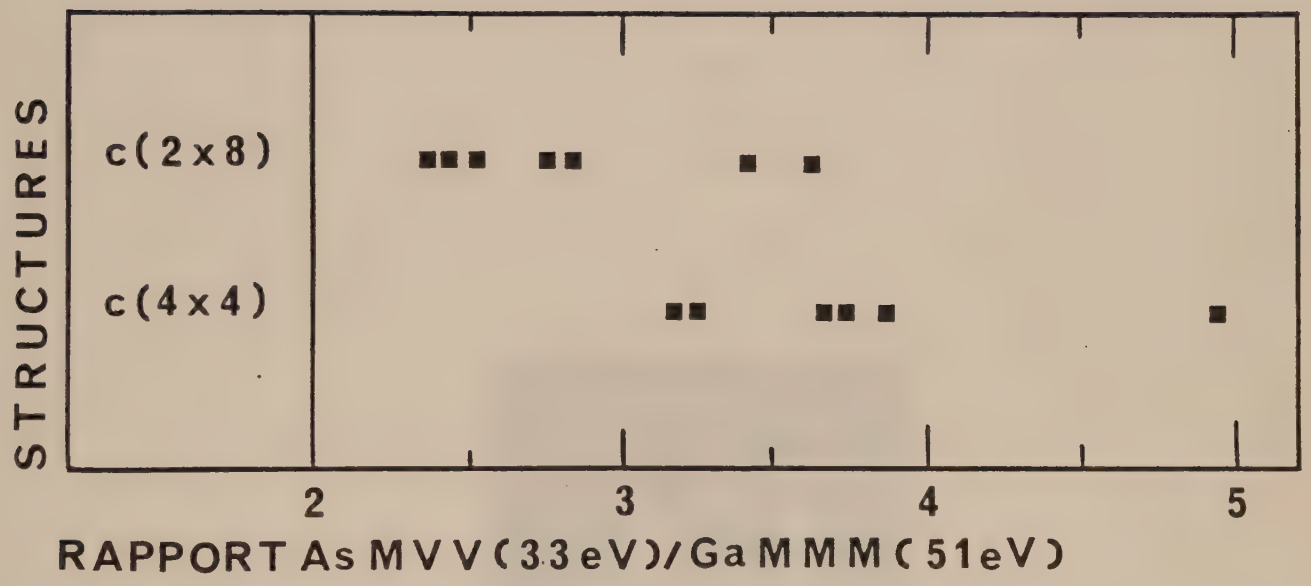
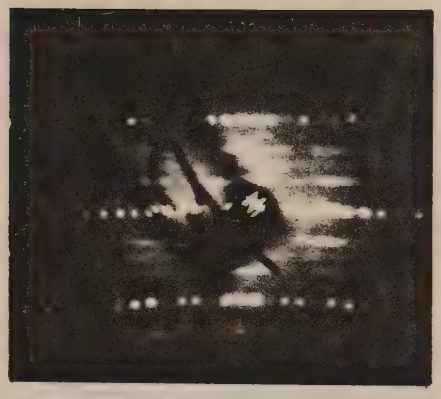
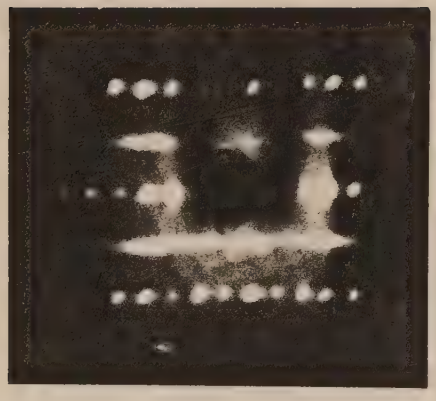


Tableau II

Exemples de valeurs expérimentales du rapport des intensités de pics Auger basse énergie de GaAs pour deux reconstructions de surface différentes



a



b

Fig. 11 Diagramme de diffraction d'électrons lents de GaAs {001} montrant des effets de désordre : a) 1 x 6 (52 eV) lignes diffuses en 1/3; b) C (2 x 8) (42 eV) ligne diffuse en 1/2 avec taches mal résolues.

atomes répartis sur la surface *en nombre variable* et qui ne sont pas pris en compte directement par le processus de reconstruction correspondant au phénomène périodique observé. D'un point de vue énergétique, on peut penser qu'une reconstruction donnée restera favorable jusqu'à une concentration critique d'atomes de ce type (en positions d'adsorption par exemple), ce qui expliquerait l'existence de domaines de compositions proposée précédemment.

Dans ces conditions il est donc difficile d'associer une composition bien définie pour chaque reconstruction observée. Les résultats très récemment reportés par BACHRACH et al. (21) illustrent bien cette difficulté. Ces résultats (obtenus par photoémission utilisant le rayonnement synchrotron) diffèrent en effet très sensiblement des résultats précédemment reportés par DRATHEN et al. (19) (tableau I). Pour une surstructure donnée, la couverture en arsenic θ_{As} est généralement plus importante que celle obtenue par spectroscopie Auger. Ces résultats sont cependant assez surprenants, en particulier en ce qui concerne les reconstructions C(2 x 8) et C(8 x 2) et demandent à être confirmés.

En ce qui concerne les *structures de surface* associées à chaque reconstruction, les incertitudes concernant les compositions de surface correspondantes et la taille des mailles généralement observées (maille idéale × 4, × 6, × 16 ...) rendent extrêmement difficile l'élaboration de modèles structuraux (voir Annexe II.1). Un point important a cependant été clairement établi concernant les relations entre les surstructures observées et les axes <110> du matériau (25) : l'orientation des diagrammes C(2 × 8) et C(8 × 2) est telle que l'axe de multiplicité d'ordre 2 est toujours parallèle à la direction des liaisons rompues ($[\bar{1}10]$ pour la surface $(00\bar{1})$ terminée par des atomes d'arsenic et [110] pour la surface (001) Ga). Cette observation est bien sûr à relier avec la rotation de 90° du diagramme de diffraction observé pendant la croissance ou un recuit lors du passage d'une surface stabilisée arsenic à une surface stabilisée gallium (C(2 × 8) → C(8 × 2)).

II.3.2. APPLICATION A LA CROISSANCE DE GaAs

Comme nous l'avons déjà souligné les principales reconstructions observées pendant la croissance épitaxiale de GaAs {001} sont C(2 × 8) et C(8 × 2), associées respectivement à une interface de croissance stabilisée As et stabilisée Ga. Nous avons également signalé que le défaut d'arsenic dans la zone de surface associé à cette dernière reconstruction se traduisait par un état général perturbé de la surface (rugosité plus forte, défauts dus à des micro-gouttelettes de gallium ...). En outre, nous avons également observé que la réactivité d'une surface stabilisée Ga vis à vis du vide résiduel du système EJM est plus importante (voir Annexe I.1). En conséquence, l'épitaxie est généralement réalisée avec une interface de croissance C(2 × 8). Cependant l'incorporation d'impuretés amphotères (dopants colonne IV) peut être très sensible à la stoechiométrie de l'interface de croissance. L'exemple le plus connu est celui concernant le dopage au germanium (22) : sur une surface de type stabilisée-gallium, cet élément se fixe préférentiellement sur les sites arsenic vacants, agissant ainsi comme accepteur (dopage p de la couche réalisée), alors que sur une surface stabilisée arsenic ($\theta_{As} \geq 0,5$) il se fixera sur les deux types de sites présents, donnant un matériau compensé dont le caractère n est imposé par l'excès de sites de type lacune de gallium. Cette propriété de l'incorporation du germanium est parfois utilisée pour réaliser des jonctions p - n, simplement en changeant les conditions de croissance de la couche (passage d'une interface de croissance C(8 × 2) à une interface C(2 × 8)), (22,23).

D'autre part, nous avons remarqué en accord avec l'observation de CHO et HAYASHI (24), que le rendement de photoluminescence est nettement accru lorsqu'on passe d'une couche réalisée en conditions stabilisée-arsenic à une couche correspondant à une croissance stabilisée-gallium.

II.4. PROPRIETES ELECTRONIQUES

II.4.1. ETUDE EN SPECTROSCOPIE DE PERTES D'ENERGIE D'ELECTRONS LENTS (SPEEL)

Rappelons tout d'abord que cette technique consiste à étudier, par réflexion, les pertes d'énergie subies par un faisceau d'électrons lents, de quelques dizaines à quelques centaines d'électron -volt en interaction avec la surface solide considérée. Dans la présente étude nous utilisons le même appareillage qu'en analyse Auger (analyseur cylindrique OPC 103 RIBER et canon à électrons coaxial). Le faisceau électronique incident est ainsi perpendiculaire à l'échantillon, les électrons réémis étant analysés sous un angle solide de 42°. La résolution de l'analyseur électrostatique utilisé est, au mieux, de l'ordre de 0,7 à 0,8 eV dans la zone d'énergie considérée ($\sim$ 100 eV). Cette résolution n'est obtenue qu'à relativement bas courant primaire ($\leq$ 10 µA) et pour une faible modulation du faisceau primaire (de l'ordre de 200 à 500 meV).

La figure 12 représente des résultats typiques obtenus pour des reconstructions correspondant à des recouvrements en arsenic croissant de A ($0 < \theta_{As} < 0.5$) à D ($\theta_{As} \sim 1$). Les spectres sont présentés sous la forme double dérivée ($-d^2N/dE^2$), en fonction de l'énergie de perte par rapport au pic élastique. Les énergies des pics de pertes sont moyennées sur des spectres réalisés sur une dizaine d'échantillons.

On peut remarquer qu'un certain nombre de pics n'évoluent pas avec θ_{As} : il s'agit des pics correspondant aux pertes à 3.3, 5.5, 8.5, 16.3, 21.5 et 23.5 eV. Par contre, les pics à 10.3 et 20.2 eV diminuent d'intensité lorsque θ_{As} augmente, jusqu'à disparaître dans le cas de la surface saturée en arsenic (1 × 1) (14). Ce comportement les fait associer à des états de surface provenant essentiellement des atomes de gallium (26,27). Le caractère de surface de ces pertes est également mis en évidence par l'action de l'oxygène (Fig. 13), mais

aussi par celle de l'hydrogène sulfuré (28) (Annexe IV.2). De plus, on remarque que ces adsorptions font également disparaître un autre pic situé à 8,5 eV. Ce comportement permet de penser que cette perte est également liée à une transition faisant intervenir une bande d'états de surface. D'autre part ce pic, qui n'est qu'un épaulement plus ou moins bien résolu sur les spectres A et B correspondant à $\theta_{As} \lesssim 0,5$, augmente très nettement lorsque le recouvrement en arsenic devient supérieur à 0,5 (spectres C et D). Ce comportement peut s'expliquer si l'on considère qu'au delà de $\theta_{As} \simeq 0,5$ les atomes *ou molécules* d'arsenic (As_2, As_4) supplémentaires sont liés de façon différente sur la surface, en position d'adsorption par exemple. Il faut se rappeler en effet que les phases riches en arsenic sont obtenues par condensation d'arsenic sur la surface. Comme nous l'avons déjà signalé, les spectres de pertes, comme les spectres Auger, sont obtenus à température ambiante et il est assez probable que même dans le cas de surfaces dites stabilisées gallium ou $\theta_{As} << 0,5$, il y ait une faible adsorption d'arsenic provenant de la phase gazeuse résiduelle. Ceci expliquerait le faible pic à 8,5 eV observé sur les spectres A et B. La bande d'états associée à la transition responsable de ce pic serait ainsi liée à la présence d'arsenic adsorbé, sous forme d'atomes ou de molécules, à la surface.

Il est intéressant de comparer de manière générale ces spectres de pertes d'énergie aux résultats prévus par les fonctions pertes d'énergie déduites des données optiques classiques (29) :

$- \mathrm{Im}\ \varepsilon(\omega)^{-1}$ fonction perte de volume

et

$- \mathrm{Im}\{\varepsilon(\omega) + 1\}^{-1}$ fonction perte de surface

où $\varepsilon(\omega)$ est la constante diélectrique du matériau (dépendant de la fréquence ω).

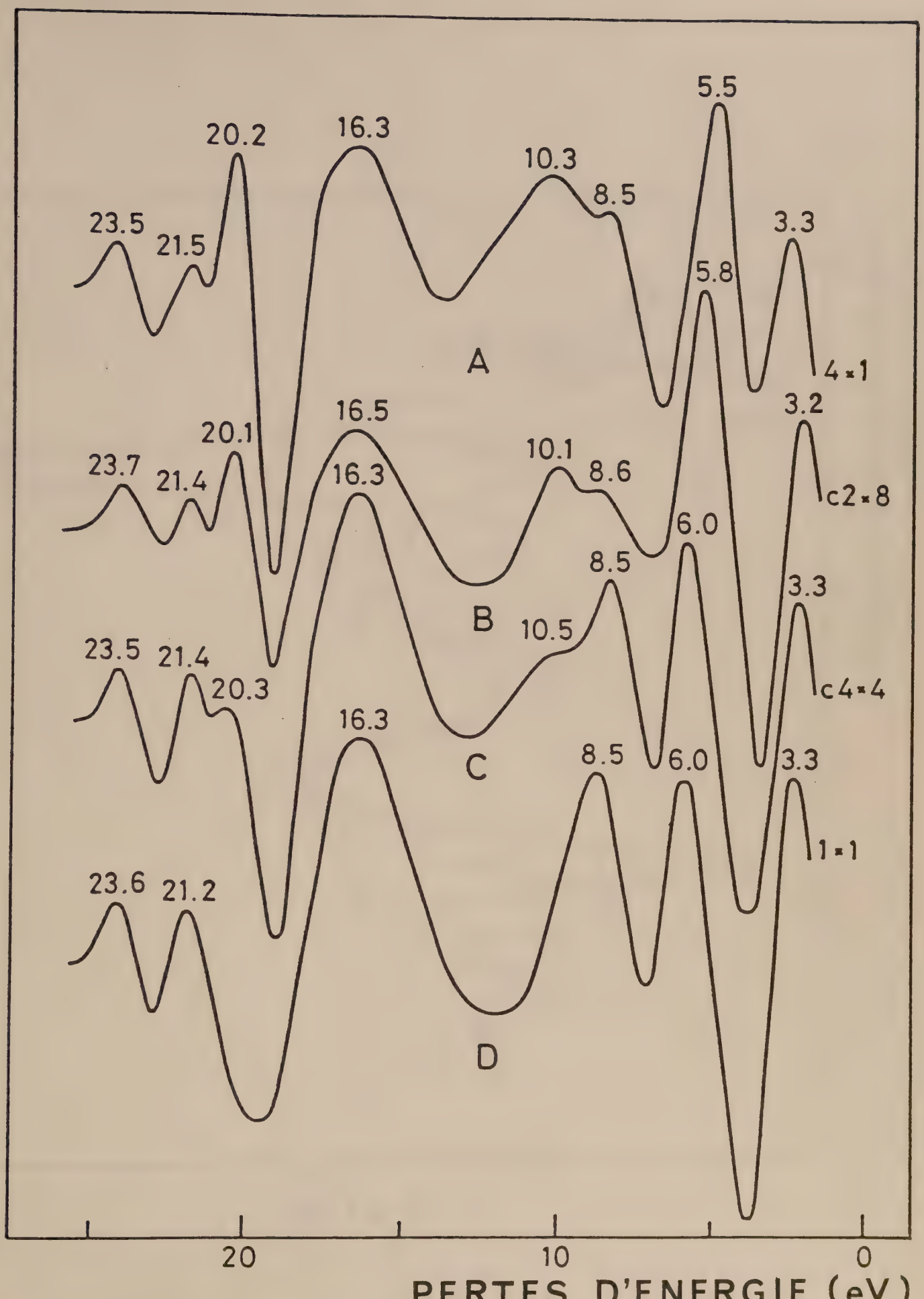


Fig. 12 Spectres de pertes d'énergie :
A) 4x1 ou C(8x2) $\theta_{As} << 0,5$; B) C(2x8) $\theta_{As} \simeq 0,5$; C) C(4x4) $\theta_{As} >> 0,5$;
D) 1x1 $\theta_{As} \simeq 1$

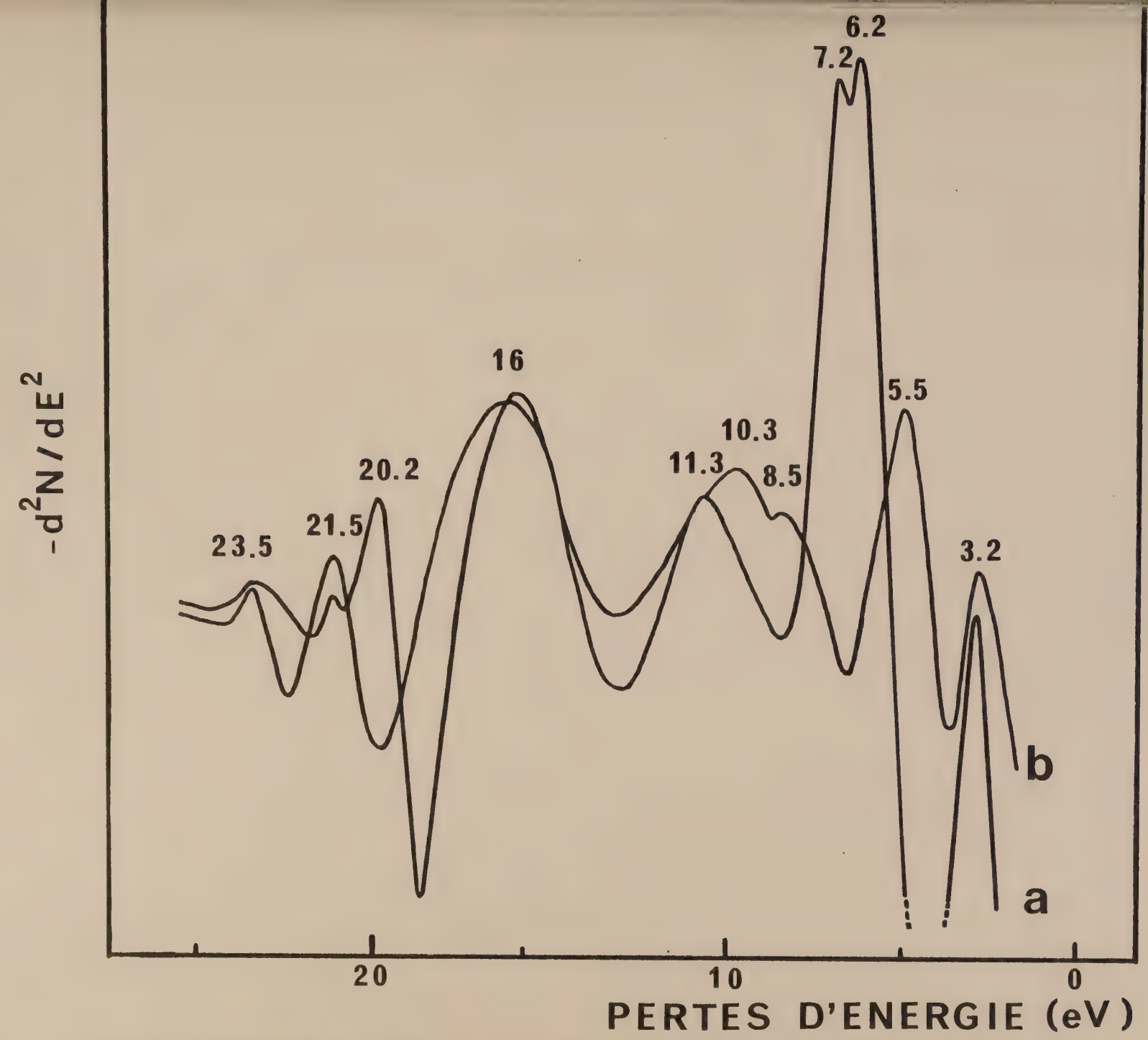


Fig. 13 : Spectres de pertes d'énergie : a) surface saturée en oxygène; b) même surface après chauffage à 550°C (désorption de l'oxygène).

Pics des Fonctions Perte d'Energie (eV) : - Im $\varepsilon(\omega)^{-1}$ - Im $\{\varepsilon(\omega)+1\}^{-1}$	3,4	5,8	8,5		15,5		21,2	23,4
Spectre expérimental (eV) (Surface C (2x8))	3,2	5,8	8,6	10,1	16,5	20,2	21,5	23,5

Tableau III

Comparaison des résultats de l'analyse des Fonctions
Perte d'Energie et des résulats expérimentaux

La variation de la fonction perte de volume est reliée d'une part aux oscillations collectives des électrons (plasmon de volume) et d'autre part aux transitions électroniques inter-bandes. Par contre, la variation de la fonction perte de surface est essentiellement associée à l'excitation du plasmon de surface (26). Nous avons reporté au tableau III les valeurs des pertes d'énergie déduites de l'analyse de ces fonctions ainsi que celles observées expérimentalement (notons que ces valeurs expérimentales sont très voisines de celles obtenues par LUDEKE et KOMA (26) dans une étude similaire).

La considération de la fonction perte de surface fait naître une ambiguïté quant à la nature de la perte observée près de 8,5 eV. En effet elle présente un maximum près de cette énergie, attribuable au plasmon de surface (26), alors que nous avons interprété le pic que nous observons à la même énergie comme la conséquence d'une transition électronique faisant intervenir une bande d'états de surface liée à l'arsenic. Notons que VAN LAAR et al. (30) assignent le plasmon de surface à une perte observée à 10,4 eV sur la face de clivage {011}. En fait, nous avons montré (12) que le plasmon de surface n'est que difficilement observé lorsque le faisceau électronique incident est perpendiculaire à l'échantillon (Fig. 14a). Par contre il devient prépondérant lorsque le faisceau d'électrons est en incidence rasante (Fig. 14b). L'énergie mesurée est de ≃ 16 eV pour le plasmon de volume et de ≃ 11 eV pour le plasmon de surface. Comparons ces valeurs aux valeurs théoriques déduites du modèle électrostatique classique donnant la pulsation associée à l'oscillation du plasmon de volume

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}}$$

où n est la densité d'électrons libres
et m la masse de l'électron.
Dans le cas de GaAs on obtient une fréquence plasma
$\omega_p = 2{,}504 \times 10^{-18}\ s^{-1}$ et un quantum d'énergie associé de 15,7 eV.

Si le solide est bordé par le vide, la fréquence d'oscillation collective à la surface devient :

$$\omega_s = \frac{\omega p}{\sqrt{2}}$$

et le quantum d'énergie associé :

$$\hbar\omega_s = \frac{\hbar\omega_p}{\sqrt{2}}$$

Cette relation donne une valeur de $\hbar\omega_s$ de l'ordre de 11,1 eV pour une valeur du plasmon de volume de 15,7 eV. Ces deux valeurs correspondent raisonnablement bien à celles que nous avons obtenues expérimentalement et confirment que les pertes observées à 8,5 eV et 10,3 eV ne peuvent ni l'une ni l'autre être assimilées au plasmon de surface.

Nous discuterons pour finir de la perte observée aux environs de 20 eV et qui a été reportée par plusieurs auteurs pour les trois orientations de surface :
{001} (26,27), {111} (31) et {011} (30,32).
Elle est interprétée comme étant due à une transition entre le niveau 3d du gallium et un état de surface vide associé aux liaisons rompues du gallium à la surface. Une telle interprétation permet de rendre compte de la diminution de l'intensité de cette perte avec l'accroissement du recouvrement en arsenic de la surface. D'autre part, si la résolution de notre analyseur (de l'ordre de 0,7 eV dans la zone d'énergie utilisée) n'est pas suffisante pour résoudre les deux pics normalement attendus de l'interaction spin-orbite sur le niveau 3d du gallium ($\Delta E\ 3d_{j=3/2}, 3d_{j=5/2} \sim 0{,}5$ eV), nous avons pu résoudre une structure analogue (18,6/17,6 eV) observée sur une surface InP(001) 4 × 2 riche en indium (Fig. 15), l'interaction spin-orbite étant dans ce cas de l'ordre de 1 eV.

La position en énergie de l'état de surface impliqué dans ce type de transition a été très discutée. Si l'on compare l'énergie de cette transition (≃ 20 eV) à celle du niveau Ga 3d

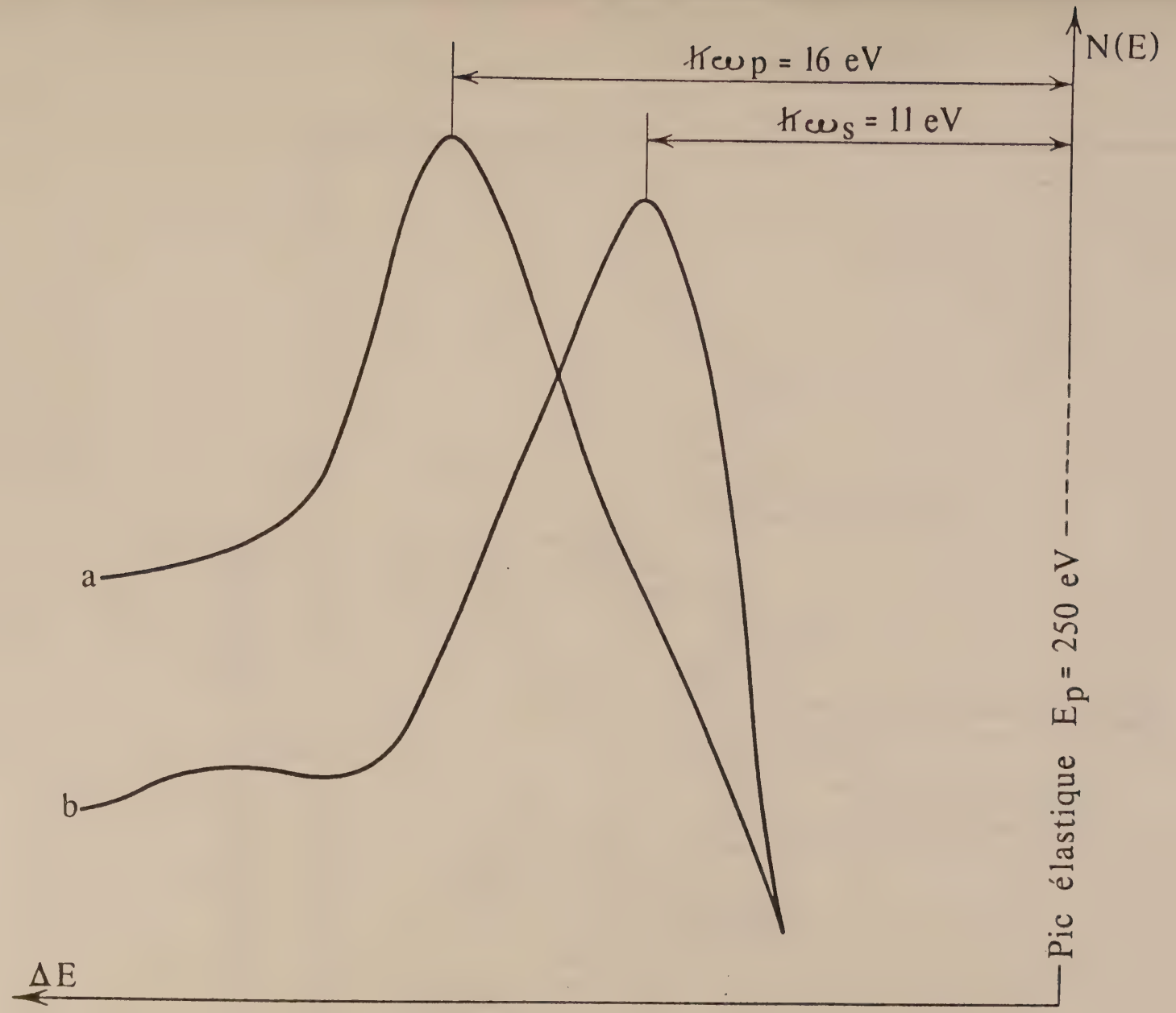


Fig. 14 Pertes d'énergie d'un faisceau électronique en interaction avec la surface GaAs {001} :
a) sous incidence normale (plasmon de volume); b) sous incidence rasante (plasmon de surface).

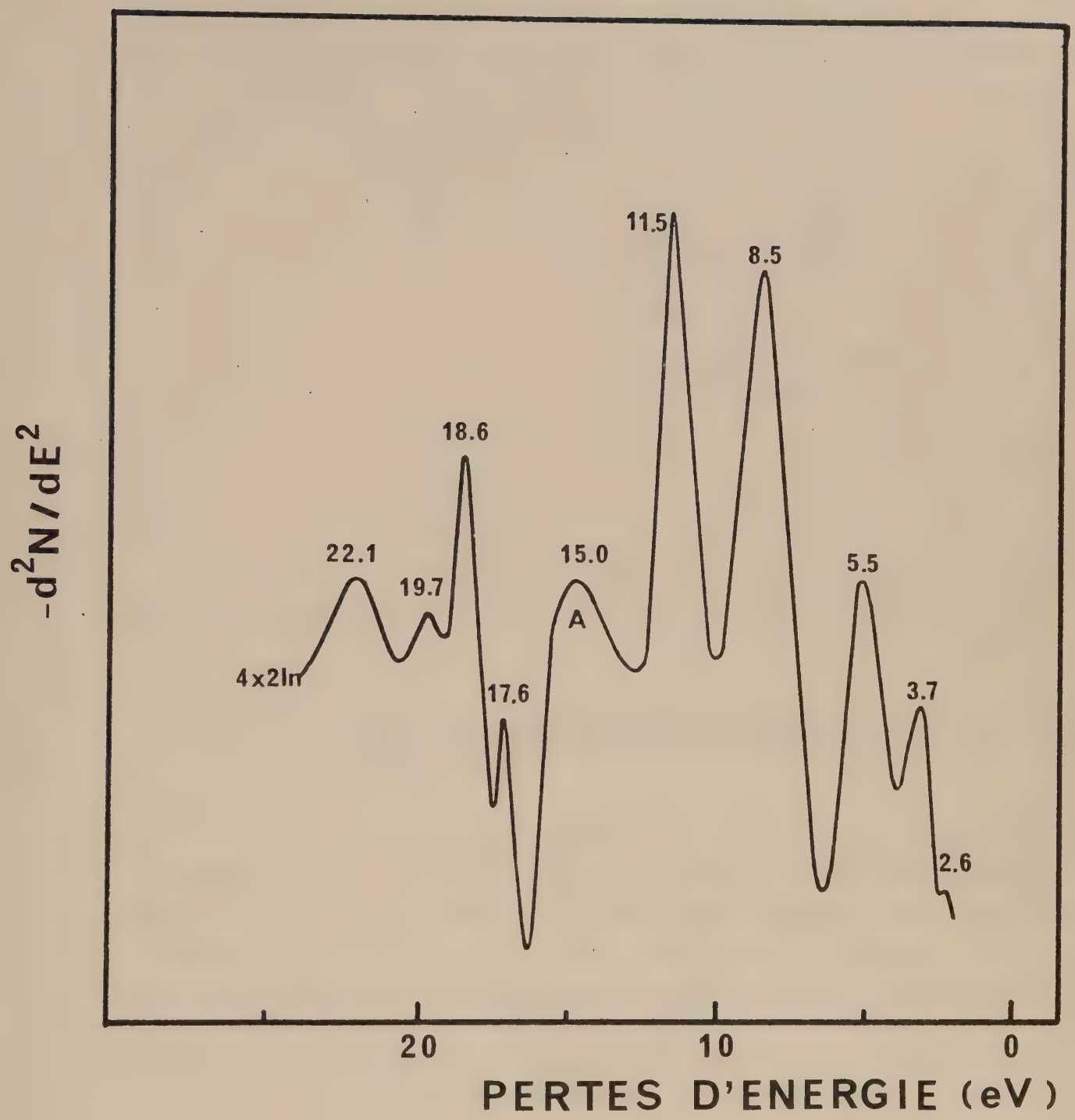


Fig. 15 Spectre de pertes d'énergie d'une surface InP (001) 4 x 2 stabilisée In.

(J = 3/2) par rapport au sommet de la bande de valence (≃ 19 eV, réf. 33), on peut positionner la bande d'états de surface mise en jeu à environ 1 eV du haut de la bande de valence, c'est-à-dire dans la bande interdite (Eg ≃ 1,4 eV). Il est à noter cependant que ce pic près de 20 eV est également observé pour la face de clivage {011} (26,30,32), alors que dans ce cas il est maintenant bien établi par différentes techniques (34,35) qu'il n'y a pas d'états de surface dans la bande interdite (échantillon bien clivé). Pour expliquer cette apparente contradiction plusieurs auteurs ont proposé pour ce type de transition un fort couplage excitonique (36). L'énergie de l'exciton associé à cette transition serait voisine de 0,5 eV, repoussant ainsi la localisation des états de surface vides hors de la bande interdite. L'énergie relativement grande de cet exciton (type Frenkel) est probablement liée à la localisation de l'état initial et de l'état final de la transition sur un même atome de gallium (forte interaction de la paire électron - trou créé).

II.4.2. ETUDE PAR MESURE DE DIFFERENCES DE POTENTIEL DE CONTACT (DPC)

Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la technique classique du condensateur vibrant (méthode de KELVIN-ZISMAN, réf. 37). Outre son faible coût de mise en oeuvre cette méthode présente par rapport aux autres techniques de mesures du travail de sortie un avantage important. En effet, elle a un caractère essentiellement non perturbateur, puisqu'elle s'effectue en champ rigoureusement nul (méthode de zéro) et qu'il n'y a aucun impact de particules sur la surface de l'échantillon. L'équilibre thermodynamique et électronique de l'échantillon est donc maintenu durant la mesure. Cependant elle présente un inconvénient important : c'est en effet une méthode relative. La mesure donne la différence de potentiel de contact entre l'échantillon étudié et une électrode de référence. La détermination absolue du travail de sortie ϕ de l'échantillon pose alors le double problème de l'étalonnage de l'électrode de référence et de sa stabilité.

Ces problèmes ont été résolus dans notre cas par un étalonnage de l'électrode de référence (tige tungstène polycristallin) à l'aide de monocristaux de tungstène et de molybdène (voir Annexe II.2) et son flashage à haute température avant chaque mesure. La mise au point de la technique utilisée a été réalisée en collaboration avec P.DEVOLDERE et les détails en sont donnés à la référence 38. Nous résumerons donc simplement les conditions opératoires :

- le signal est recueilli sur l'électrode vibrante (diamètre $\sim$ 1,5 mm), l'échantillon étant maintenu à la masse ;
- la fréquence de vibration de l'électrode est de 17 Hertz (vibration électrodynamique)
- la distance interélectrode moyenne est de l'ordre de 0,1 mm;
- l'électrode de référence est flashée à $\simeq$ 2000°K avant chaque mesure (à l'aide d'un petit canon à électrons) ;
- la mesure est effectuée dans le noir pour éviter tout effet de photovoltage ;
- enfin, la pression résiduelle dans l'enceinte pendant le mesure est inférieure à 4×10^{-10} Torr.

Dans ces conditions la sensibilité des mesures de différence de potentiel de contact est de ± 2 mV et leur reproductibilité de ± 20 mV.

Les résultats que nous allons reporter sont relatifs à deux types de couches épitaxiales réalisées *in situ* :

type n $\quad N_D - N_A = 6 \pm 1 \times 10^{16}$ cm^{-3}

$\quad \mu_{300°K} = 4500 \pm 200$ cm^2 V^{-1} s^{-1}

type p $\quad N_A - N_D = 5 \pm 2 \times 10^{14}$ cm^{-3}

$\quad \mu_{300°K} = 380 \pm 20$ cm^2 V^{-1} s^{-1}

Sur une vingtaine d'épitaxies de ces deux types, des mesures de DPC ont été effectuées pour des surfaces présentant différentes reconstructions associées à différents taux de recouvrement en arsenic θ_{As}. Compte tenu des limites de reproductibilité des mesures (± 20 meV) et de la largeur des domaines de stabilité de chaque surstructure (paragraphe II.3.1), nous n'avons pas pour une reconstruction donnée noté de différence significative entre les deux types de dopages utilisés. Cette observation est indicative d'une faible variation de la position du niveau de Fermi à la surface (< 100 meV), et donc de la présence d'une grande densité d'états électroniques de surface dans la bande interdite (une discussion de quelques mécanismes pouvant rendre compte de tels états est donnée dans l'Annexe II.4). Au contraire, nous avons observé des variations importantes du travail de sortie selon la *reconstruction* de la surface (Fig. 16). Un point également remarquable concerne la *non monotonie* de la variation du travail de sortie avec l'évolution de la stoechiométrie de la surface. En effet, pour des reconstructions telles que 1 × 6 et C(2 × 8) par exemple, correspondant à des valeurs très voisines de θ_{As}, on observe une différence du travail de sortie supérieure à 300 meV. Donc, plus que le rapport entre atomes d'arsenic et de gallium à la surface, il semble que *l'arrangement* de ces atomes soit le paramètre déterminant dans les variations observées.

Avant de discuter plus avant ces variations, il nous faut revenir à la définition du travail de sortie pour un semiconducteur (Fig. 17) :

$$\phi = \chi + eV_S + (E_C - E_F)_V$$

ou χ est l'affinité électronique
V_S la courbure de bande
$(E_C - E_F)_V$ l'énergie séparant le niveau de Fermi de la bande de conduction en volume (semiconducteur de type n).

La variation du travail de sortie $d\phi$ s'écrit alors :

$$d\phi = d\chi + edV_S + d(E_C - E_F)_V$$

Il reste à déterminer comment les différents termes de cette équation vont varier.

La position du niveau de Fermi en volume par rapport aux bandes de conduction et de valence, $(E_C - E_F)_V$ et $(E_F - E_V)_V$, est fixée par le type et le taux de dopage du semiconducteur et ne dépend donc pas de la surface. Pour un semiconducteur de type n on a ainsi :

$$(E_C - E_F)_V = \frac{kT}{q} \text{ Log } \frac{N_C}{N_D}$$

avec N_C densité d'états dans la bande de conduction
N_D densité d'états donneurs.

De la même façon pour un semiconducteur de type p :

$$(E_F - E_V)_V = \frac{kT}{q} \text{ Log } \frac{N_V}{N_A}$$

avec N_V densité d'états dans la bande de valence et
N_A densité des états accepteurs.

Pour les dopages utilisés ici ces relations conduisent aux valeurs :

$$(E_C - E_F)_V \simeq 60 \text{ mV pour } N_D \simeq 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

$$(E_F - E_V)_V \simeq 250 \text{ mV pour } N_A \simeq 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

Les mesures étant effectuées à température constante (300°K) on peut considérer que

$$d(E_C - E_F)_V = d(E_F - E_V)_V = 0$$

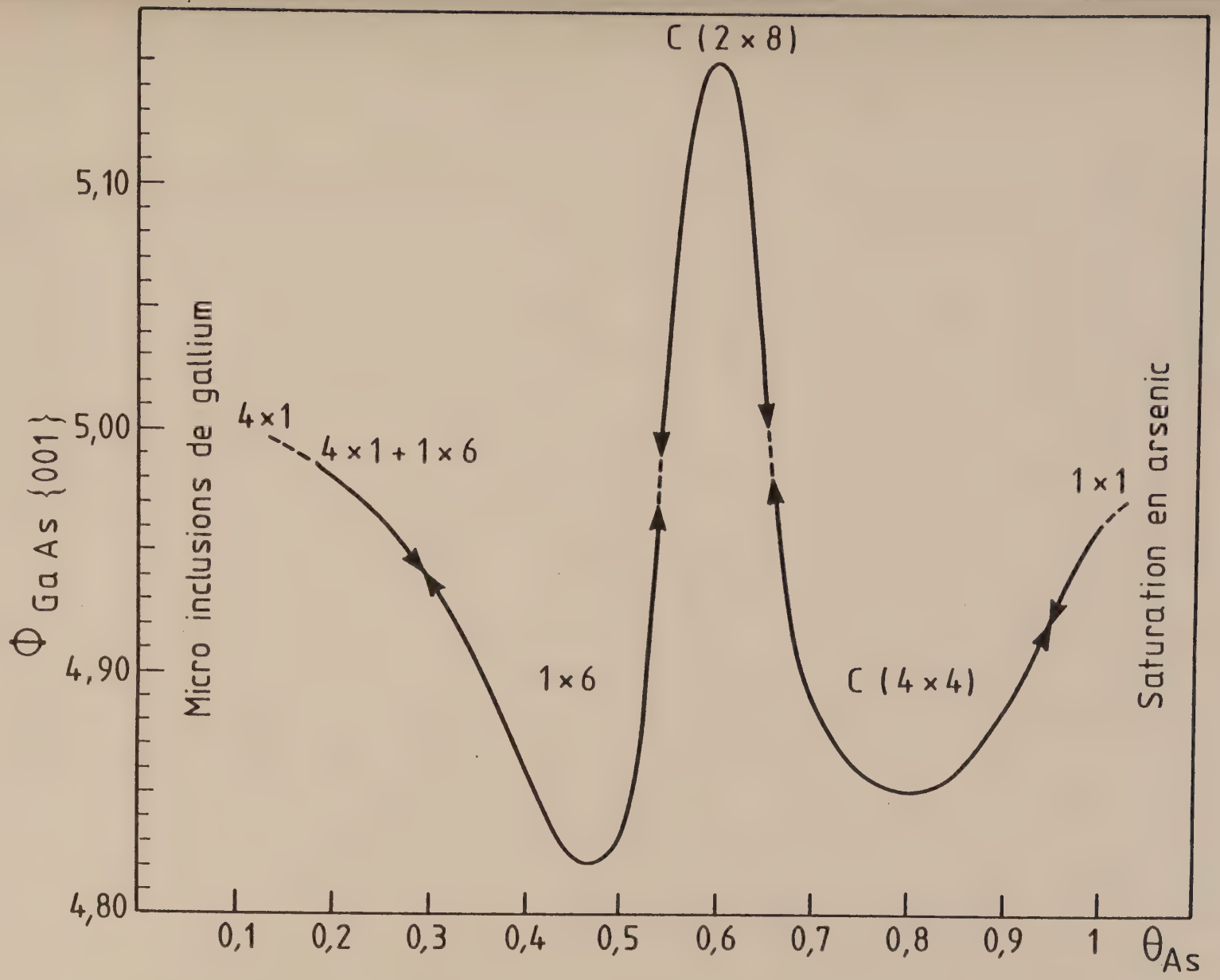


Fig. 16 Variation du travail de sortie avec le taux de recouvrement en arsenic et la reconstruction de la surface GaAs {001}.

L'affinité électronique, elle, est indépendante du dopage, sauf si celui-ci est très élevé (cas d'un semiconducteur dégénéré). Par contre, elle dépend fortement de la couche dipôlaire existant à la surface. Ceci a été par exemple clairement mis en évidence dans le cas des faces pôlaires (111) Ga et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ As de GaAs par RANKE et JACOBI (39). Ces auteurs ont en effet observé, par mesure du rendement de photoémission, une différence de plus de 400 meV entre les affinités électroniques respectives de ces deux faces. Il est également probable que pour la surface GaAs {001}, les changements de position respective des atomes d'arsenic et de gallium résultant des différentes reconstructions de la surface, modifient la valeur, la direction et le sens des dipôles des liaisons Ga - As (liaisons pôlaires), et donc finalement l'affinité électronique. APPELBAUM et al. (40) ont d'ailleurs calculé des différences de potentiel d'ionisation ζ (directement relié à l'affinité électronique par l'intermédiaire de la bande interdite, voir Fig. 17) de l'ordre de 800 meV, en considérant simplement une relaxation des atomes Ga ou As de la surface GaAs {001} vers l'intérieur ou l'extérieur du solide.

Le troisième terme entrant dans la définition du travail de sortie est la courbure de bande V_S. Elle résulte du développement d'une charge d'espace à l'intérieur du matériau compensant la charge des états de surface situés dans la bande interdite et assurant ainsi la neutralité électrique du système. Son intensité est donc strictement reliée à la charge des états de surface, elle-même dépendante des positions, densités et population de ces états. Une évolution de ces paramètres peut être associée aux changements de composition et de reconstruction observés à la surface GaAs {001}.

Malheureusement, la seule mesure de la variation du travail de sortie ne permet pas de déterminer les parts respectives de l'affinité électronique et de la courbure de bande. Il serait nécessaire pour cela de mettre en oeuvre une autre méthode de caractérisation électronique de la surface, par exemple la photoémission, qui pourrait permettre la détermina-

tion du potentiel d'ionisation (et donc de l'affinité électronique) et la répartition des états électroniques occupés pour les différentes reconstructions de surface. Cependant, nous verrons que l'étude de diodes Schottky réalisées sur des surfaces différemment reconstruites (chapitre IV.1) apporte quelques éléments complémentaires à la présente étude.

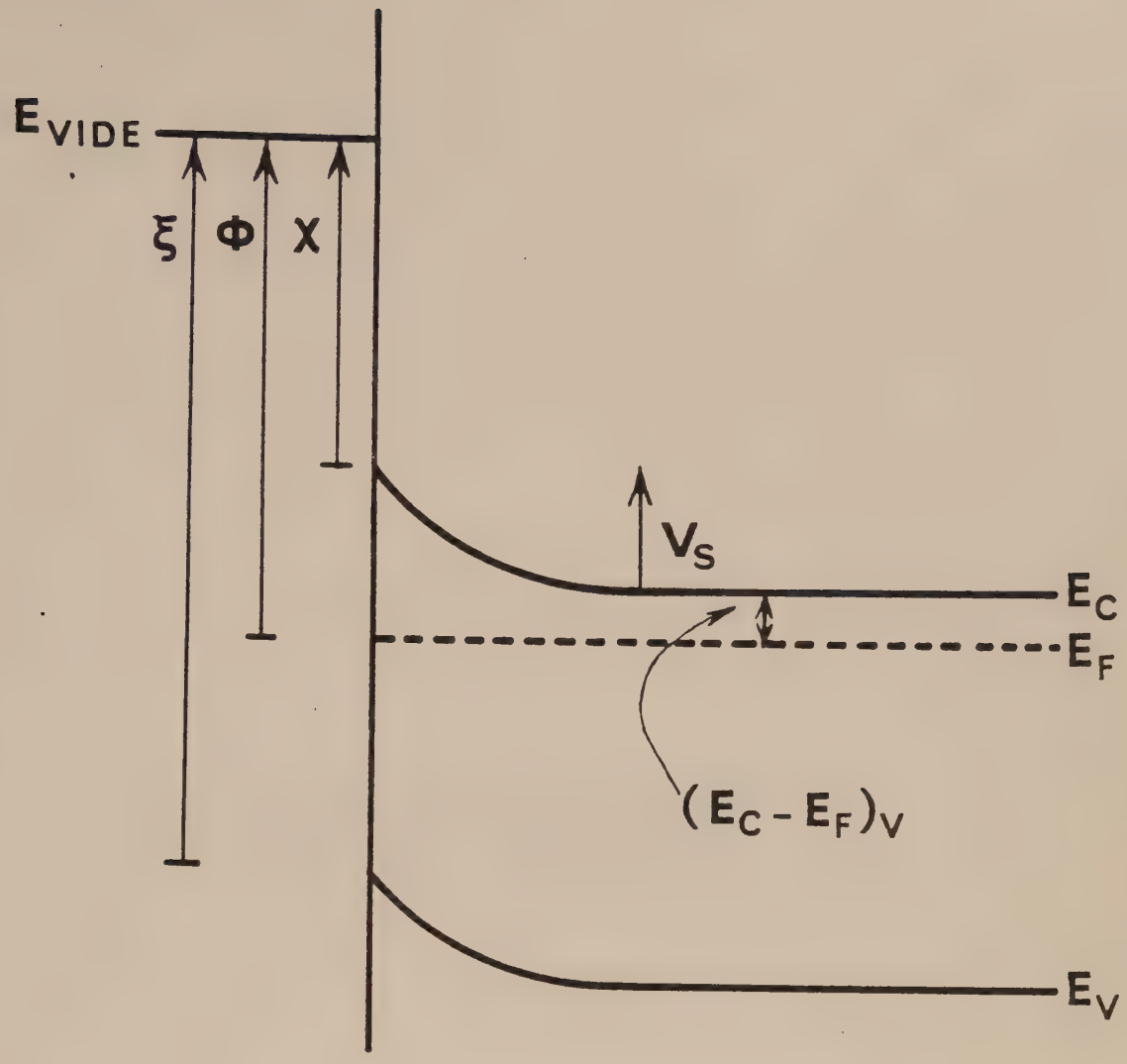


Fig. 17 Schéma de bandes en surface d'un semiconducteur :
χ affinité électronique, V_s courbure de bande,
ϕ travail de sortie, ζ énergie d'ionisation.

CHAPITRE III

INTERACTION DE LA SURFACE GaAs {001} AVEC UN METAL

III.1. GENERALITES

Il y a plus d'un siècle que l'association d'un métal et d'un semiconducteur est connue pour ses propriétés électriques (41). De telles propriétés, qui font intervenir un transport électronique à travers l'interface métal/semiconducteur de type redresseur ou ohmique, sont en fait en grande partie à l'origine du développement considérable des dispositifs électroniques à semiconducteurs. Cependant la compréhension des mécanismes à la base de ces propriétés n'a fait pendant longtemps que relativement peu de progrès. Ceci est dû en partie au fait que :

i) la réalisation technologique de telles interfaces était jusqu'à une période récente largement empirique et trop mal définie pour permettre une approche satisfaisante des phénomènes physiques mis en jeu ;

ii) les moyens d'étude de surface et d'interface étaient encore assez récemment très peu répandus.

L'évolution de la technologie et le développement considérable des méthodes d'étude des surfaces permettent actuellement :

i) de définir de façon reproductible une interface métal/semiconducteur, objet physique dont l'étude approfondie peut être alors envisageable ;

ii) de disposer d'un éventail varié et performant de moyens d'étude *in situ* de telles structures.

L'interaction métal/semiconducteur est à l'évidence un domaine d'étude extrèmement large de par la variété des couples qui peuvent être considérés et des méthodes d'étude que l'on peut utiliser. Incontestablement, les deux grands types de dispositifs métal/semiconducteur (M-S) les plus utilisés correspondent à l'association d'un métal de transition (Ti,

Cr, Ni, Mo, Pd, Ag, Ta, W, Au ...) ou de l'aluminium avec le silicium et les composés III-V et leurs alliages (GaAs, AlAs, GaAlAs, InP, GaInAs ...). L'importance des réactions chimiques entre ces métaux et le silicium (formation de siliciures à l'interface) a suscité et suscite encore un nombre considérable d'études tant fondamentales que technologiques. L'étude des systèmes M-S faisant intervenir les composés III-V, et en particulier leur chef de file GaAs, s'est également développée récemment. Cependant, à de rares exceptions près, c'est essentiellement la face de clivage {011} de ce type de semiconducteur qui a été étudiée jusqu'à ce jour. Ceci est dû au fait que cette face peut être obtenue par clivage sous ultra-vide, à *l'intérieur* même du système d'étude, sans contamination provenant de l'air ambiant (et en particulier de l'oxygène). Cependant toutes les applications de ce type de semiconducteur sont réalisées selon l'orientation {001}. C'est pourquoi quelques laboratoires se sont efforcés ces dernières années d'étudier des structures M-S obtenues sur cette orientation. Il s'agit essentiellement aux Etats-Unis de IBM Yorktown (R. LUDEKE et al.), Bell Laboratories Murray Hill (A.Y. CHO, P.M. PETROFF et al.), au Royaume Uni du SERL (R.F.C. FARROW et al.) et en France du CEES à Montpellier (L. LASSABATERE, J.M. PALAU et al.), de l'Ecole Centrale à Lyon (R. BLANCHET et al.) et de notre propre laboratoire. Nous ferons référence au travail de ces équipes au cours de ce chapitre et du suivant.

Dans le présent chapitre nous reportons les résultats concernant l'interaction de deux métaux très différents (Al, Ag) avec des surfaces GaAs {001} réalisées *in situ* par EJM comme précédemment. Le choix de l'aluminium est évident si l'on considère son importance dans la technologie des dispositifs GaAs, celui de l'argent s'est imposé par le besoin de comparer les résultats obtenus avec l'aluminium métal très réactif à ceux correspondant à un métal connu pour l'être beaucoup moins (42).

Des applications aux contacts Schottky et ohmiques des structures étudiées dans ce chapitre seront présentées au chapitre suivant.

III.2. RELATIONS EPITAXIALES

Dans certaines conditions, le dépôt métallique peut être obtenu monocristallin. Il s'agit alors d'une épitaxie sur le support GaAs {001}. A notre connaissance, une telle croissance épitaxiale d'un métal sur GaAs {001} a été reportée pour la première fois par LUDEKE et al. (43) dans le cas de l'aluminium selon l'orientation (011). Nous avons par la suite montré que les deux orientations (011) et (001) de l'aluminium étaient possibles et que l'argent s'épitaxiait également sur GaAs {001} selon ces deux orientations (44)*.

Parallèlement FARROW (45) reportait la croissance de Ag (011) sur InP {001} et VERMAAK et al. celle de Au (001) sur GaAs (001), (46).

Nous allons voir plus en détail quelles sont les relations épitaxiales impliquées dans le cas de la croissance de Al et Ag sur GaAs {001} et quels sont les paramètres qui les contrôlent.

III.2.1. ALUMINIUM

Bien que le dépôt d'aluminium sur GaAs {001} ait été de loin le plus étudié, les résultats concernant les relations épitaxiales dans ce système sont restés assez longtemps contra-

---

* a_{GaAs} = 5,635 Å, a_{Al} = 4,049 Å, a_{Ag} = 4,085 Å.

dictoires (voir publication 13). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il est très difficile dans le cas de l'aluminium de distinguer quels sont les paramètres contrôlant la relation épitaxiale, en particulier à basse température où les deux orientations (011) et (001) sont observées (44). LUDEKE et al. dans des articles très récents (47 , 48) pensent pouvoir conclure que la détermination de l'orientation de la couche Al déposée à basse température dépend uniquement de la stoechiométrie de la surface GaAs avant le dépôt. Ainsi les surfaces C(2 × 8) stabilisées arsenic induiraient l'orientation (011) alors que l'orientation (001) serait favorisée sur les surfaces stabilisées gallium (4 × 6 et C(8 × 2) par exemple).

Nous avons reporté au tableau IV des résultats concernant une quarantaine de structures Al/GaAs {001} réalisées à basse température au cours d'une même série, et donc dans des conditions très voisines en particulier en ce qui concerne la nature des substrats utilisés, leur désorientation (≃ 10'), et la qualité de l'épitaxie GaAs EJM. D'autre part, tout au long de cette série, les conditions de vide avant et pendant la croissance du métal ont été l'objet d'une attention particulière. Ainsi la structure M-S n'était réalisée qu'après avoir diminué la pression résiduelle d'arsenic, due à la croissance préalable de GaAs, jusqu'à une valeur < 5×10^{-10} Torr (par circulation intensive d'azote liquide dans le piège du compartiment cellules et évaporation simultanée d'aluminium sur les parois de l'enceinte). De plus, durant la croissance du métal, la pression résiduelle était maintenue au dessous de 3 à 5×10^{-10} Torr, également par refroidissement intensif à l'azote liquide.

Si l'on considère les résultats du tableau IV, on peut remarquer que l'orientation (011) de l'aluminium n'est jamais observée sur les surfaces riches en gallium (4 × 6, C(8 × 2)) en accord avec l'observation de LUDEKE et al. (47 - 48). Par contre l'orientation (001) semble peu sensible à la stoechio-

Reconstruction de la surface GaAs {001}	Orientation du film métallique obtenu
(1 x 1) As (3)	(001) (2), (001) + (011) (1)
c (4 x 4) As (3)	(001) (1), (011) (1), (001) + [(011)] (1)
c (2 x 8) As (13)	(001) (4), (011) (6), (001) + (011) (1), (001) + [(011)] (1) (011) + [(001)] (1)
(1 x 6) (3)	(011) (2), (011) + (001) (1)
(4 x 6) Ga (8)	(001) (6), (001) + [(011)] (2)
c (8 x 2) Ga (3)	(001) (3)
(2 x 1) S (7)	(011) (7

TABLEAU IV

Orientation de la couche Aluminium en fonction de la reconstruction de la surface GaAs {001} (croissance à basse température) : les nombres entre parenthèses dans la 1ère et la 2ème colonne représentent respectivement le nombre d'échantillons étudiés pour chaque reconstruction donnée et la fréquence d'apparition de l'une ou l'autre des deux orientations possibles ou de leur mélange.

métrie de la surface GaAs puisqu'elle est observée quelque soit la reconstruction de cette surface. Ainsi on ne peut associer cette orientation à la présence du gallium à la surface GaAs comme le proposent les auteurs précédents.

On peut tenter d'expliquer ces résultats en considérant que l'apparition de l'orientation (011) est corrélée à une interaction Al - As à l'interface, alors que l'établissement de l'orientation (001) procède d'un mécanisme plus général, peu sensible à la nature chimique des atomes à l'interface et probablement lié à un meilleur accord paramétrique avec le substrat. La structure de la surface GaAs et en particulier sa *symétrie* (C(4 × 4) et C(2 × 8) par exemple) peut jouer également un rôle important dans la détermination de l'orientation du dépôt. Il est possible d'autre part que les orientations (001) et (011) soient différemment sensibles aux défauts, étendus (marches) ou ponctuels (lacunes), (voir publication 13 et référence 49), dont la corrélation avec la structure et la stoechiométrie de la surface GaAs {001} est mal connue.

Regardons maintenant plus en détail les relations épitaxiales mises en jeu. Le premier point remarquable est que l'orientation du plan Al (011) par rapport à la maille GaAs {001} dépend de façon critique de la *direction des liaisons rompues* sur les atomes de surface. Nous avons vu (paragraphe II.3.1) que par suite de la structure tétraédrique de GaAs et de la pôlarité de la face {001}, ces liaisons rompues changent de direction selon que les atomes de surface sont Ga (direction [110]) ou As (direction $[\bar{1}10]$). L'orientation (011) de l'aluminium étant observée sur des surfaces riches en arsenic, et en particulier sur la reconstruction C(2 × 8) où l'axe des liaisons rompues est facilement repérable, la relation épitaxiale est :

$$(011)[100]\ Al // (00\bar{1})[\bar{1}10]\ GaAs$$

(Fig. 18).

Il est à noter que pour cette orientation l'accord paramétrique n'est réalisé (à 1,3 % près) que le long de l'axe [100] Al. Dans la direction [01$\bar{1}$] Al, l'accord de réseau ne peut se faire qu'après plusieurs distances atomiques :

$$< 110 > Al \,/\!/\, < 110 > GaAs \qquad + 28\ \%$$
$$4 < 110 > Al \,/\!/\, 3 < 110 > GaAs \qquad + 4{,}5\ \%$$

Un point également important est le fait que cette relation est observée pour des surfaces GaAs saturées en soufre (2 × 1)S (voir chapitre IV.2.2 et Annexe IV.1)*. Ainsi l'existence d'une interaction Al - As à l'interface M-S n'est nullement nécessaire à l'établissement de cette relation épitaxiale.

Comme nous l'avons indiqué au tableau IV, l'orientation (001) Al est observée sur des surfaces très différentes du point de vue de la stoechiométrie (1 × 1, C(4 × 4), C(2 × 8), 4 × 6 et C(8 × 2)). Elle correspond en fait au meilleur accord paramétrique possible, puisque tournée à 45° par rapport à la maille GaAs {001}, le désaccord n'est que de ≃ 1,3 %. On a ainsi :

$$(001) < 100 > Al \,/\!/\, \{001\} <110> GaAs$$

(Fig. 18).

A haute température les résultats concernant l'orientation de la couche métallique sont plus simples (tableau V). En effet au dessus d'une température d'environ 300°C, l'orientation de la couche épitaxiale Al est toujours (011). La relation épitaxiale avec le substrat est cependant différente de celle observée à basse température puisqu'on observe :

$$(011)[100]\ Al \,/\!/\, \{001\}[110]\ GaAs$$

---

* Dans ce cas l'axe de multiplicité 2 correspond à l'axe [$\bar{1}$10] GaAs, quelque soit la reconstruction préexistante sur la surface.

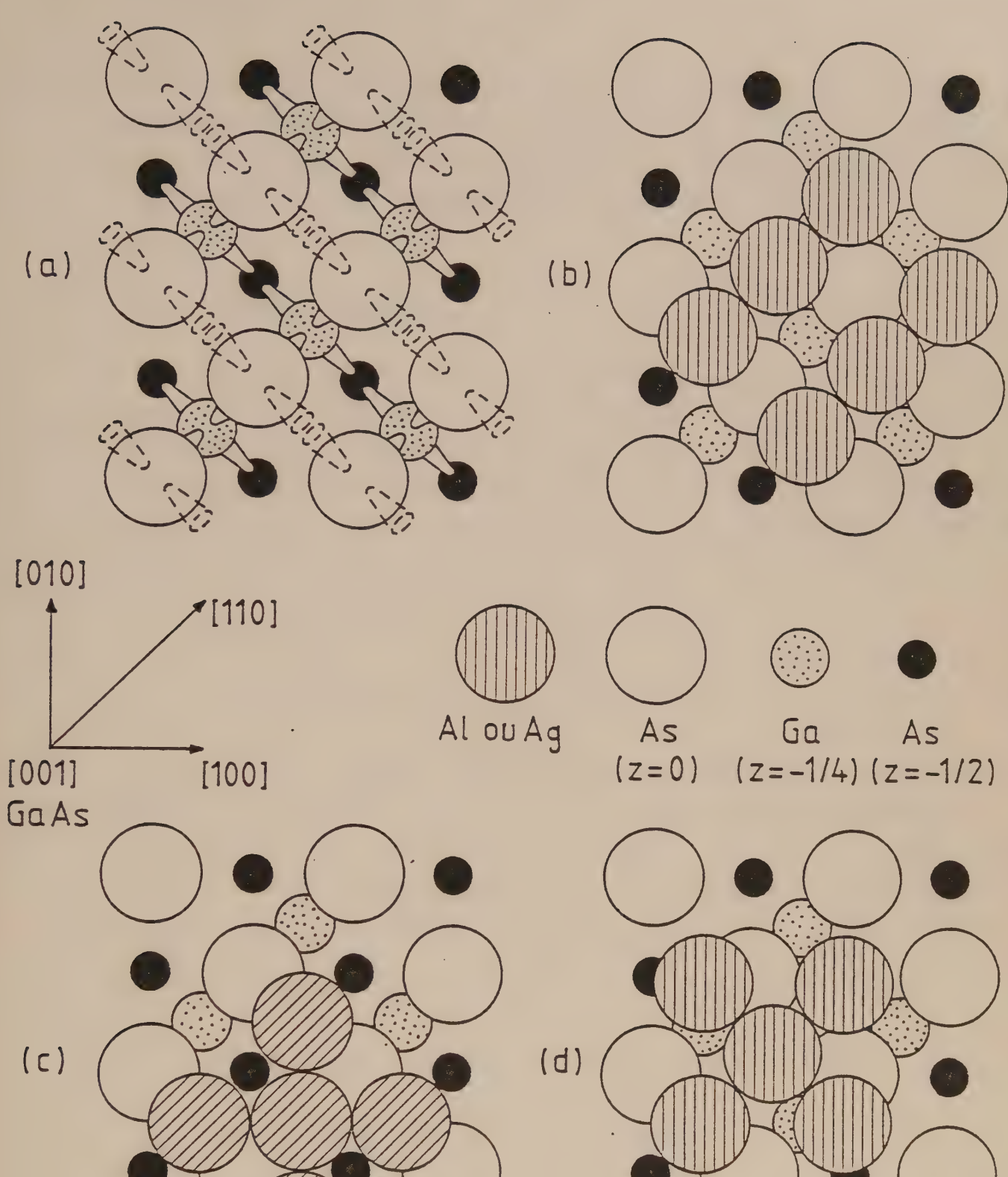


Fig. 18 Relations épitaxiales dans les systèmes Al/{001} GaAs et Ag/{001} GaAs (représentation schématique, surface GaAs non reconstruite).

Cette relation correspond en fait à une rotation de 90° du plan (011) par rapport à l'orientation observée à basse température. Elle est probablement déterminée par une réaction chimique Al-As à l'interface comme suggéré par LUDEKE et al. (47,48).

III.2.2. ARGENT

Comme dans le cas de l'aluminium, nous avons observé deux types de relations épitaxiales. Cependant il est clair ici que le paramètre qui détermine l'orientation du film métallique est la température. En effet on observe les relations suivantes en fonction de la température de croissance T_c (tableau V), quelle que soit la reconstruction de la surface GaAs initiale :

$T_c < 200°C$; (011) Ag // {001} GaAs

$T_c > 200°C$; (001) Ag // {001} GaAs

Si l'on regarde plus en détail ces relations, on s'aperçoit que si la nature des atomes à la surface GaAs ne semble pas jouer de rôle important (au contraire du cas de l'aluminium), la direction des liaisons rompues joue toujours un rôle essentiel dans la détermination de la relation épitaxiale concernant l'orientation (011) de l'argent. En effet l'accord paramétrique a toujours lieu selon cette direction, c'est-à-dire tel que :

(011) [100] Ag // (00$\bar{1}$) As [$\bar{1}$10] GaAs

ou

(011) [100] Ag // (001) Ga [110] GaAs

De plus, même dans le cas de l'orientation (001) dont la symétrie d'ordre 4 ne laisse pas supposer un tel effet, l'anisotropie de la surface GaAs {001} par rapport aux directions [110] et [$\bar{1}$10] continue de jouer un rôle important. Des expériences de topographie utilisant le rayonnement synchrotron ont montré par exemple (annexe III.4) que :

i) le film métallique n'est généralement pas un pur monocristal mais se comporte plutôt comme un cristal mosaïque avec de très faibles désorientations entre grains (de l'ordre de quelques minutes d'angle) ;

ii) les grains (011) ou (001) (50 à 200 µm en dimensions latérales), sont alors *toujours plus allongés* dans la direction perpendiculaire à la direction des liaisons rompues (direction d'épitaxie pour l'orientation (011)).

Cette anisotropie imposée par la surface du substrat pour des épitaxies atteignant 2µm d'épaisseur est remarquable et nous y reviendrons à propos des surstructures de surface observées en diffraction d'électrons lents (paragraphe III.3).

Un autre aspect particulier est lié à l'orientation du plan (001) Ag par rapport à la maille GaAs {001} (Fig. 18). En effet cette orientation n'est pas du même type que celle prise par le plan similaire de l'aluminium, qui correspondait comme nous l'avons vu au meilleur accord paramétrique (maille (001) Al tournée à 45° par rapport à la maille GaAs). Nous observons ici que les axes <100> Ag sont strictement parallèles aux axes <100> de GaAs :

(001) <100> Ag // {001} <100> GaAs
(désaccord ≃ 30 %)

Il est important de noter que dans le cas de l'or dont le paramètre est très voisin de celui de l'argent (4,09 Å contre 4,08 Å) le même phénomène est observé par VERMAAK et al. (46). Il semble donc que dans ces deux cas le désaccord paramétrique minimum ne soit pas le critère qui détermine l'orientation du film par rapport au substrat. Si l'on considère à la fois l'orientation du plan (011) et celle du plan (001) par rapport au GaAs sous-jacent (Fig. 18), on s'aperçoit que les directions denses <110> du métal sont dans les deux cas parallèles aux directions <110> du GaAs, qui sont également celles où la distance interatomique est la plus faible. Il semble bien que ce soit là un des paramètres directeurs de l'épitaxie Ag / {001} GaAs.

Metal	Dépôt à basse température $T \lesssim 200°C$	Dépôt à haute température $T \gtrsim 200°C$
Al	(011) [100] Al // (00$\bar{1}$) As [$\bar{1}$10] GaAs ou/et (001) <100> Al // {001}<110> GaAs	(011) [100] Al // {001} [110] GaAs
Ag	(011) [100] Ag // (00$\bar{1}$) As [$\bar{1}$10] GaAs ou (001) Ga [110] GaAs	(001) <100> Ag // {001} <100> GaAs

Tableau V

Relations épitaxiales entre Al, Ag et GaAs {001}
en fonction de la température de croissance du film
métallique

III.2.3. EPITAXIE ET LIAISONS A L'INTERFACE METAL - SEMICONDUCTEUR

Comme nous venons de le dire au paragraphe précédent, il semble que le phénomène essentiel qui caractérise l'épitaxie Ag / {001} GaAs soit l'ordonnancement parallèle des directions denses des deux matériaux. Le fait que l'accord entre les distances atomiques du substrat et du dépôt épitaxique n'a que peu d'influence sur l'orientation du film peut être significatif du fait que la liaison GaAs-Ag est essentiellement délocalisée, c'est-à-dire de type *métallique*.

Les résultats concernant l'aluminium sont plus complexes à interpréter. Il est probable cependant que la différence dans le comportement des deux métaux lors de l'épitaxie avec GaAs soit en grande partie due à leur différence de réactivité chimique vis à vis de l'arsenic. Le fait que la liaison Al-As (1,98 eV) soit plus forte que la liaison Ga-As (1,59 eV) peut entraîner ainsi la formation du composé AlAs à l'interface. Il existerait donc à l'interface, au moins partiellement, des liaisons de type *covalent* fortement localisées pouvant rendre compte de certains aspects particuliers de l'épitaxie de ce métal (voir la discussion détaillée donnée par LUDEKE et LANDGREN à la référence 50). Il paraît notamment assez probable qu'à haute température, la réaction Al-As soit le phénomène déterminant l'orientation du film métallique observée. Il pourrait par contre exister à basse température deux phénomènes en concurrence à l'interface M-S :

i) la formation de liaisons Al-As

ii) la minimisation de l'énergie due aux contraintes élastiques imposées par le désaccord paramétrique.

Le premier mécanisme imposerait l'orientation (011), qui nous l'avons vu n'apparaît pas si la surface est stabilisée gallium, et le deuxième favoriserait l'orientation (001), avantageuse au niveau de l'énergie élastique accommodée à l'interface. Notons

alors que la distinction au niveau du type de liaison mis en jeu entre le métal et le semiconducteur peut encore se faire ici en associant une liaison de type respectivement covalent et métallique pour les mécanismes i et ii précédents.

III.3. STRUCTURES DE SURFACE DES FILMS METALLIQUES OBTENUS

Dans le cas de films Al, Ag épitaxiques de bonne qualité, particulièrement en ce qui concerne la rugosité de surface, on observe généralement des surstructures en diffraction d'électrons lents. C'est le cas pour des couches métalliques dont la température est restée relativement faible (< 300°C) pendant les premiers stades de la croissance (< 500 Å).
Des surstructures très différentes sont obtenues pour les surfaces (011) et (001) de Al et Ag (tableau VI).

Dans le cas de l'aluminium, l'orientation (011) présente parfois une surstructure 1 × 4 (ou, plus rarement 1 × 5) assez bien définie, mais souvent des lignes diffuses apparaissent sur les diagrammes de diffraction d'électrons (lents ou rapides) indiquant un effet de désordre (diagramme de type 1 × n). Les films (001) présentent au contraire une surstructure à taches très fines de type C (2 × 2). Notons que dans ce cas, cela revient à dire que les tâches normalement éteintes d'indices 2D 0,1 et 1,0 (la structure de l'aluminium étant c.f.c.) apparaissent en fait sur le diagramme de diffraction de surface.

Les surstructures présentées par l'argent ne font apparaître aucun effet de désordre, les taches étant ponctuelles et bien définies. Pour l'orientation (011) on observe un diagramme pseudo - C (4 × 4) où les tâches d'indices 2D 0,1/2 et 1/2,0 sont absentes (voir annexe III.1), tandis que l'orientation (001) présente un diagramme C (6 × 6) où toutes les taches intermédiaires sont visibles (tableau VI).

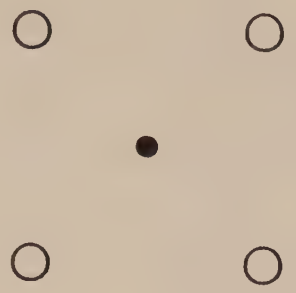
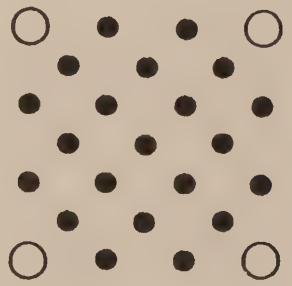
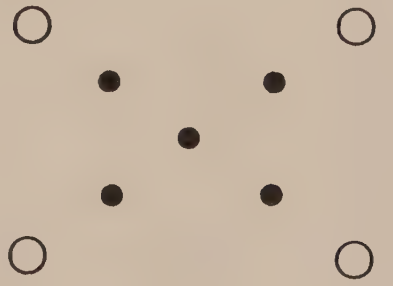
Orientation / Metal	(001)	(011)
Al	 C(2x2)	1x4
Ag	 C(6x6)	 C(4x4) (incomplete)

Tableau VI

Surstructures observées sur les films épitaxiques Al et Ag.

Il est intéressant de noter qu'à notre connaissance les faces (011) et (001) de cristaux massifs Al ou Ag ne présentent pas de telles surstructures. Comment peut-on expliquer alors que les films épitaxiques décrits ici présentent des taches de diffraction supplémentaires ? Plusieurs raisons peuvent être invoquées :

i) les surfaces des cristaux massifs sont généralement préparées par traitement thermique à haute température et en conséquence peuvent être différentes des surfaces obtenues ici propres à basse température ;

ii) dans le cas de nos dépôts épitaxiques une adsorption, même limitée, de composants de la phase gazeuse résiduelle peut induire les surstructures observées. En particulier, l'arsenic est toujours présent dans notre système EJM après la croissance de GaAs, même pour des pressions inférieures à 5×10^{-10} Torr ;

iii) enfin, les surstructures observées peuvent être la conséquence de phénomènes de relaxation ou d'ordre à longue distance dus aux contraintes qui existent à l'interface M-S.

Il est difficile d'aller plus avant concernant la première raison invoquée, qui nous semble en fait assez peu crédible. Par contre nous pouvons être plus explicite sur les effets d'une éventuelle adsorption de la phase gazeuse résiduelle. En effet plusieurs éléments de l'étude réalisée montrent qu'il est peu probable qu'un phénomène d'adsorption soit à l'origine des surstructures signalées :

i) ces surstructures sont observées durant la croissance ainsi qu'immédiatement après son interruption, c'est-à-dire lorsque l'influence du vide résiduel est très limitée ;

ii) après l'interruption de la croissance l'intensité du diagramme de diffraction (DEL) diminue avec le temps tandis que le fond continu augmente. Ce comportement est caractéristique d'une adsorption *désordonnée* des espèces résiduelles de la phase gazeuse ;

iii) l'adsorption intentionnelle d'environ une monocouche de gallium ou d'arsenic fait disparaître la surstructure initialement observée sur le métal. Ceci permet également de penser qu'il est peu probable qu'une exodiffusion de Ga ou As jusqu'à la surface de la couche métallique soit responsable des reconstructions observées.

Le dernier mécanisme proposé, concernant d'éventuels effets de contraintes à l'interface est plus difficile à discuter. Si l'on considère par exemple la surstructure 1 × 4 observée pour Al (011), il est tentant de l'associer à un ordre s'établissant sur 4 distances interatomiques selon l'axe [110] de l'aluminium, si l'on remarque qu'alors l'accord de réseau est bien meilleur :

$$4\ \langle 110\rangle\ \text{Al} \ /\!/\ 3\ \langle 110\rangle\ \text{GaAs} \quad + \quad 4{,}5\ \%$$

à comparer avec

$$\langle 110\rangle\ \text{Al} \ /\!/ \langle 110\rangle\ \text{GaAs} \quad + \quad 28\ \%$$

Un raisonnement analogue concernant la C (6 × 6) observée pour Ag (001) donne un désaccord paramétrique d'environ 8 % contre près de 30 % pour la maille normale (voir annexe III.2). Cependant il est plus difficile de rendre compte par un tel mécanisme de la surstructure C (2 × 2) du plan (001) Al ou de la surstructure pseudo C (4 × 4) de l'argent (011). D'autre part il est également difficile d'expliquer par ce mécanisme que les surstructures soient observables *sans aucune diminution d'intensité* pour des couches métalliques aussi épaisses que 2 µm (épaisseur maximum réalisée). Si l'on admet que les effets de l'interface se transmettent jusqu'à la surface de couches épaisses cela implique :

i) qu'une surstructure analogue à celle observée en surface existe dans le volume de la couche,

ii) ou alors, que la surstructure de surface est due à une relaxation des atomes de surface par rapport à la couche sous-jacente *contrainte* par le substrat GaAs.

Le second point ne semble cependant pas compatible avec les résultats de l'analyse aux rayons X (annexe III.4) qui montrent que la différence de paramètre entre GaAs et la couche d'argent est bien celle attendue théoriquement.

Nous ne pouvons en fait actuellement être guère plus précis sur les phénomènes à l'origine des surstructures observées, qui d'ailleurs peuvent être différents d'une surstructure à l'autre. A l'évidence un travail expérimental complémentaire est nécessaire (une analyse fine par diffraction X en réflexion est par exemple en cours pour tester en particulier le point i précédent).

III.4. MODE DE CROISSANCE

III.4.1. ALUMINIUM

L'étude du mécanisme de croissance de l'aluminium a rapidement buté sur une difficulté expérimentale liée à la fois à la grande réactivité du métal et au mode d'étude utilisé. En effet l'aluminium est très réactif vis à vis del'oxygène, et même dans un vide de l'ordre de 1 à 2 $\times$ 10^{-10} Torr sa contamination est rapidement notable (en spectroscopie Auger par exemple).. La situation s'aggrave lorsque dans le but d'étudier les tous premiers stades de la croissance on est amené à réduire la vitesse de dépôt et à interrompre séquentiellement la croissance, les effets de contamination par la phase gazeuse devenant alors plus importants. D'autre part les spectroscopies d'électrons que nous utilisons (spectroscopie Auger et de pertes d'énergie caractéristiques) font intervenir l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface observée. Il est bien connu qu'un tel bombardement électronique active considérablement les processus réactionnels à la surface et en particulier l'oxydation (activation par formation d'oxygène atomique).

Un exemple qui montre la contamination de l'aluminium par l'oxygène est reporté à la figure 19. Il s'agit de l'évolution des pics Auger de l'aluminium $L_{2,3}$ VV (68 eV), de l'oxygène

KLL (510 eV) et d'une transition croisée Al-O (55 eV) caractéristique de l'oxydation de l'aluminium, observée après interruption de la croissance (environ 250 Å déposés), en fonction du temps (pression résiduelle $\simeq 5 \times 10^{-10}$ Torr). On peut remarquer la rapide décroissance du pic principal de l'aluminium, tandis que les pics liés à l'oxygène augmentent de façon significative.

Outre ses effets sur l'intensité du pic $L_{2,3}$ VV de l'aluminium, l'adsorption d'oxygène a probablement une influence assez considérable sur l'énergie de surface de l'aluminium et donc sur les mécanismes de croissance. Dans ces conditions, les résultats que nous avons obtenus par suivi des signaux Auger pendant la croissance de l'aluminium nous paraissent difficilement exploitables, même pour de faibles contaminations par l'oxygène, et nous ne les présenterons donc pas ici. En fait il est possible que la croissance soit de type *bidimensionnel* (couche par couche) à basse température, haute vitesse de croissance et pression résiduelle extrêmement basse. Cependant toutes nos observations concordent sur le fait que ce type de croissance est particulièrement instable et facilement remplacé par un mode *tridimensionnel*.

III.4.2. ARGENT

L'argent ne présentant pas les problèmes de réactivité rencontrés dans le cas de l'aluminium, son mode de croissance a pu être étudié selon différentes approches expérimentales :

i) variation du signal Auger de l'argent en fonction du temps d'évaporation ;

ii) évolution du spectre de pertes caractéristiques (SPEEL), de la surface GaAs à la couche métallique épaisse ;

iii) évolution de la forme de la raie Auger $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ de l'argent en fonction de l'épaisseur du métal déposé.

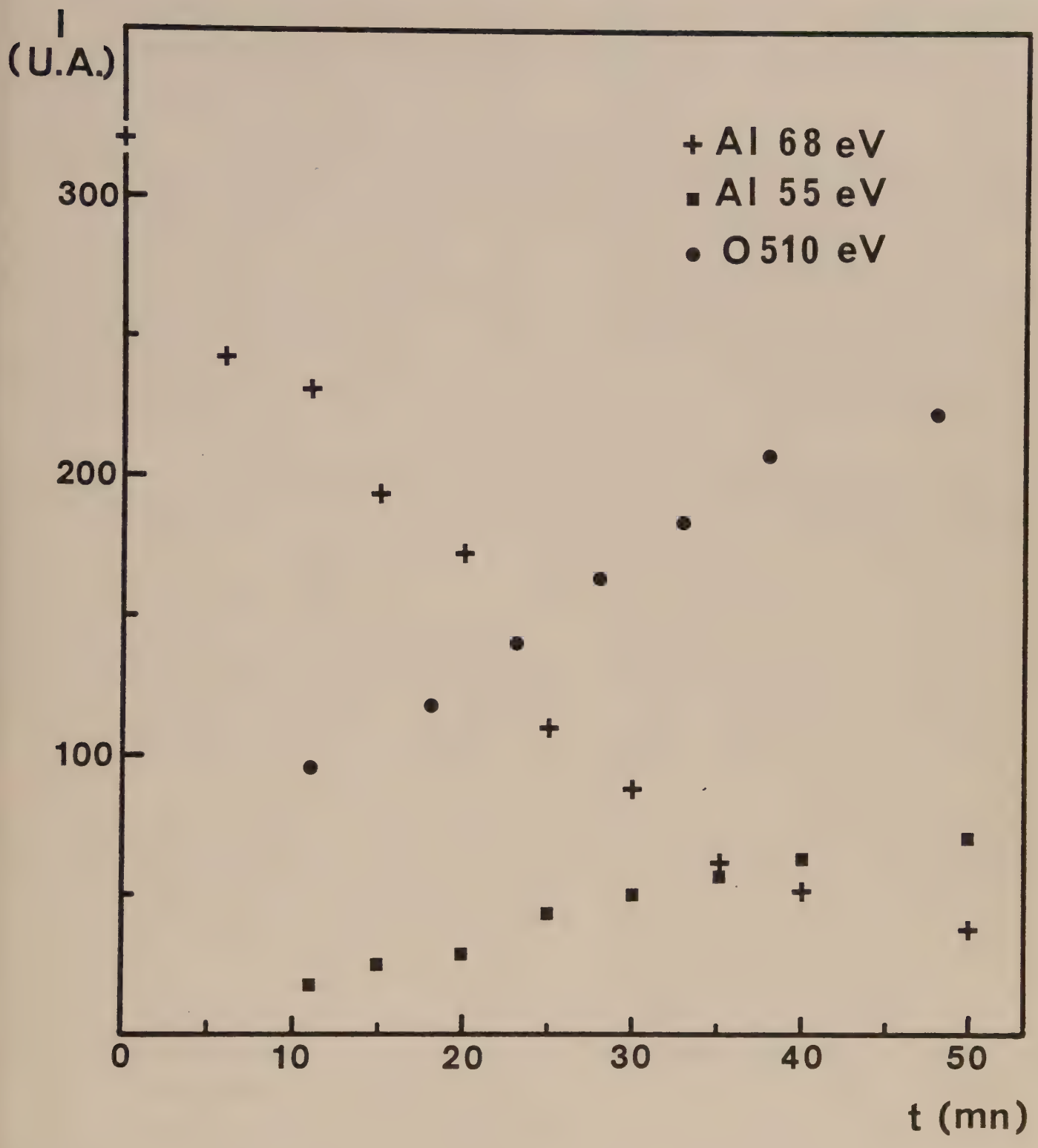


Fig. 19 Evolution des signaux Auger de l'aluminium et de l'oxygène après arrêt de la croissance (épaisseur déposée 300 Å, pression 5 x 10^{-10} Torr).

Les détails de l'étude complète étant reportés dans les annexes III.2 et 3 nous n'en présenterons ici que les principales conclusions.

L'évolution du pic Auger $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ de l'argent (351,5/357 eV) en fonction du temps de dépôt, et donc de l'épaisseur déposée, permet de conclure que (annexe III.2) :

i) la croissance s'effectue couche par couche (mécanisme Franck-van der Merwe) à basse température ($\leq$ à 50°C) si l'on prend soin de minimiser les effets d'adsorption de la phase gazeuse résiduelle (vitesse de croissance ≥ 1 Å s^{-1} pour un vide résiduel de l'ordre de 2×10^{-10} Torr).

ii) la croissance s'éloigne progressivement du mode bidimensionnel quand la température du substrat augmente ou que les effets de contamination de la phase gazeuse résiduelle deviennent importants ($P > 5 \times 10^{-10}$ Torr ou vitesse de croissance << 1 Å s^{-1}).

Les effets de la température sont particulièrement marqués : au-dessus de 400°C la croissance devient essentiellement tridimensionnelle (mécanisme Volmer-Weber).

L'étude des pertes d'énergie subies par un faisceau d'électrons en interaction avec la couche d'argent en fonction de l'épaisseur déposée et pour différentes températures, a confirmé les résultats précédents (annexe III.2).

La variation de forme du pic Auger $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ de l'argent observée à basse température, des premiers stades de la croissance à la couche épaisse, peut également s'interpréter en considérant un mode de croissance couche par couche. Au contraire, le fait qu'à haute température la forme du pic est pratiquement celle correspondant à la couche épaisse dès les premiers moments de la croissance, peut être associé à la formation de cristallites tridimensionnels (annexe III.3).

III.5. TOPOGRAPHIE

Les couches métalliques réalisées ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB HITACHI)* et topographie X sous rayonnement synchrotron. Ce dernier aspect est développé en détails à l'annexe III.4 et nous ne donnerons ici que les résultats relatifs à l'observation microscopique.

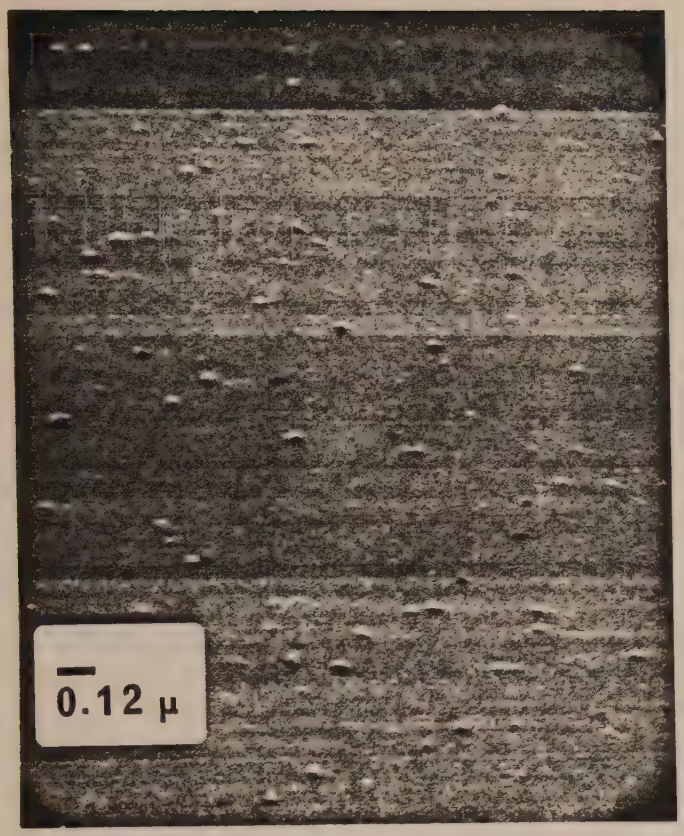
Nous avons reporté à la figure 20 des clichés réalisés au MEB sur des couches d'aluminium correspondant à différentes températures d'épitaxie. En a de cette figure, la couche métallique (0,5 µm) d'orientation (001) correspond à une croissance à basse température (∿ 50°C) et à une surstructure C (2 × 2). Les bords du cliché sont grossièrement parallèles aux axes <110> du substrat GaAs. En b, le film métallique (0,3 µm) a été déposé à 300°C, tandis qu'en c et d la température de croissance était de 400°C (épaisseur 0,35 µm). Dans ces trois derniers cas les bords des clichés sont parallèles aux axes <100> du substrat et les couches métalliques présentent une orientation (011), des effets de facettage étant clairement visibles en diffraction d'électrons *in situ* (lents et rapides).

L'examen de ces clichés montre clairement que l'augmentation de la température de croissance a un effet considérable sur la topographie du film métallique, la coalescence étant très nettement retardée quand la température augmente.

La figure 21a correspond à un cas particulier de film épitaxique (obtenu à basse température, épaisseur 0,32 µm), puisque la diffraction électronique *in situ* a montré que les deux orientations (011) et (001) étaient présentes sur cet échantillon. On peut remarquer que les domaines correspondant à ces deux orientations sont bien différenciés à l'examen microscopique. Les domaines d'orientation (001) présentent des bords parallèles aux axes <110> du substrat (les bords du cliché sont à peu près parallèles aux axes <100> GaAs) en accord avec la relation épitaxiale décrite au paragraphe III.2.1, c'est-à-dire :

(001) <100> Al // {001} <110> GaAs

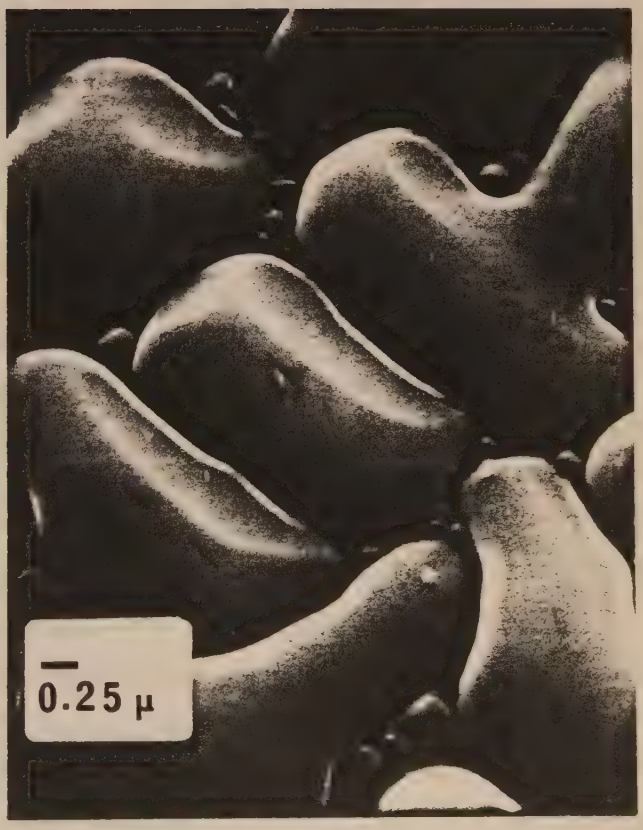
* Nous remercions R. ANSEL de son aide pour cette étude.



a

b

c



d

Fig. 20 Clichés au MEB de structures Al/GaAs pour différentes températures de croissance : a) 50°C; b) 300°C; c et d 400°C (voir texte)

La figure 21b représente un effet similaire de coexistence de deux orientations épitaxiques, mais cette fois observé dans le cas d'une couche d'argent, réalisée à une température très légèrement inférieure à 200°C. On se souvient que dans le cas de l'argent, une telle température est critique puisqu'on observe les orientations (011) et (001) respectivement au-dessous et au-dessus de cette température. Là encore, la diffraction électronique *in situ* a montré l'inhomogénéité de l'orientation du film métallique présenté. Le cliché au MEB montre également l'existence de deux domaines inégalement répartis sur l'ensemble de la plaquette du centre aux bords (effet de gradient thermique). L'examen de plusieurs clichés ainsi que des expériences complémentaires de topographie X (annexe III.4) ont montré qu'en fait, les domaines (001) sont dans le cas de la figure présentée, entourés d'une matrice (011) et délimités par des bords parallèles aux directions <110> du substrat GaAs (les bords du cliché sont approximativement parallèles aux axes <110> GaAs). Ceci peut paraître curieux si l'on considère la relation épitaxiale pour l'orientation (001) de l'argent :

(001) <100> Ag // {001} <100> GaAs

L'effet d'anisotropie relatif à ces domaines (001) et correspondant à un allongement selon l'axe [110] de la surface C (2 × 8) GaAs sous-jacente, est également surprenant. Cependant la relation épitaxiale rappelée ci-dessus a été vérifiée aussi bien par l'examen au MEB (Fig. 22d) que par rayons X et donc ne peut être mise en doute. Il s'agit en fait ici de l'observation directe du rôle essentiel joué par les directions denses du métal. Ces directions <110>, parallèles à celles du substrat, délimitent les domaines (001). L'anisotropie observée est significative du fait que les domaines (001) se développent plus lentement selon la direction des liaisons rompues [$\bar{1}$10] de la surface GaAs de départ. Selon cet axe en effet, les liaisons sont plus directives et l'on peut penser en conséquence qu'elles sont moins propices à l'établissement de liaisons délocalisées de type métallique.

Que peut-on dire maintenant de l'effet de la température de dépôt sur la topographie des films épitaxiques d'argent ? Nous avons reporté à la figure 22 des clichés au MEB correspondant à différentes températures de croissance. En a la couche est obtenue à environ 50°C (épaisseur 0,75 µ) et l'on remarque la très faible rugosité de la surface (les défauts visibles sur le cliché sont utilisés pour focaliser l'instrument et ne sont que très peu nombreux sur l'ensemble de la couche dont la réflectivité est très bonne). En b, c et d les clichés montrent l'influence d'une augmentation de la température de croissance de 300°C en b à 500°C en d. Des figures d'érosion thermique se développent sous la forme de trous approximativement carrés. A 500°C des terrasses d'une hauteur d'environ 500 Å apparaissent sur les bords de ces trous. Leur géométrie permet une détermination directe de la relation épitaxiale entre la couche métallique et le substrat : si l'on considère par exemple la figure 22d (les bords du cliché sont parallèles aux axes <110> GaAs) on a :

(001) <100> Ag // {001} <100> GaAs

Ceci confirme la détermination *in situ* de cette relation par diffraction électronique (paragraphe III.2.2).

Si l'on augmente encore la température de croissance jusqu'à 590°C, on observe alors *in situ* que la croissance devient polycristalline et que le gallium diffuse de l'interface de croissance et se ségrègue à la surface de la couche (voir paragraphe III.6). Les clichés de la figure 23 montrent bien la transformation considérable de la topographie du film métallique obtenu. La diffusion du gallium peut d'ailleurs être sensible pour de plus basses températures (paragraphe III.6.2) et pourrait expliquer la formation des terrasses observées pour une température de 500°C (51).

Un effet particulièrement intéressant de la qualité de la surface GaAs sur la topographie du film métallique est reporté à la figure 24. Les différents clichés présentés corres-

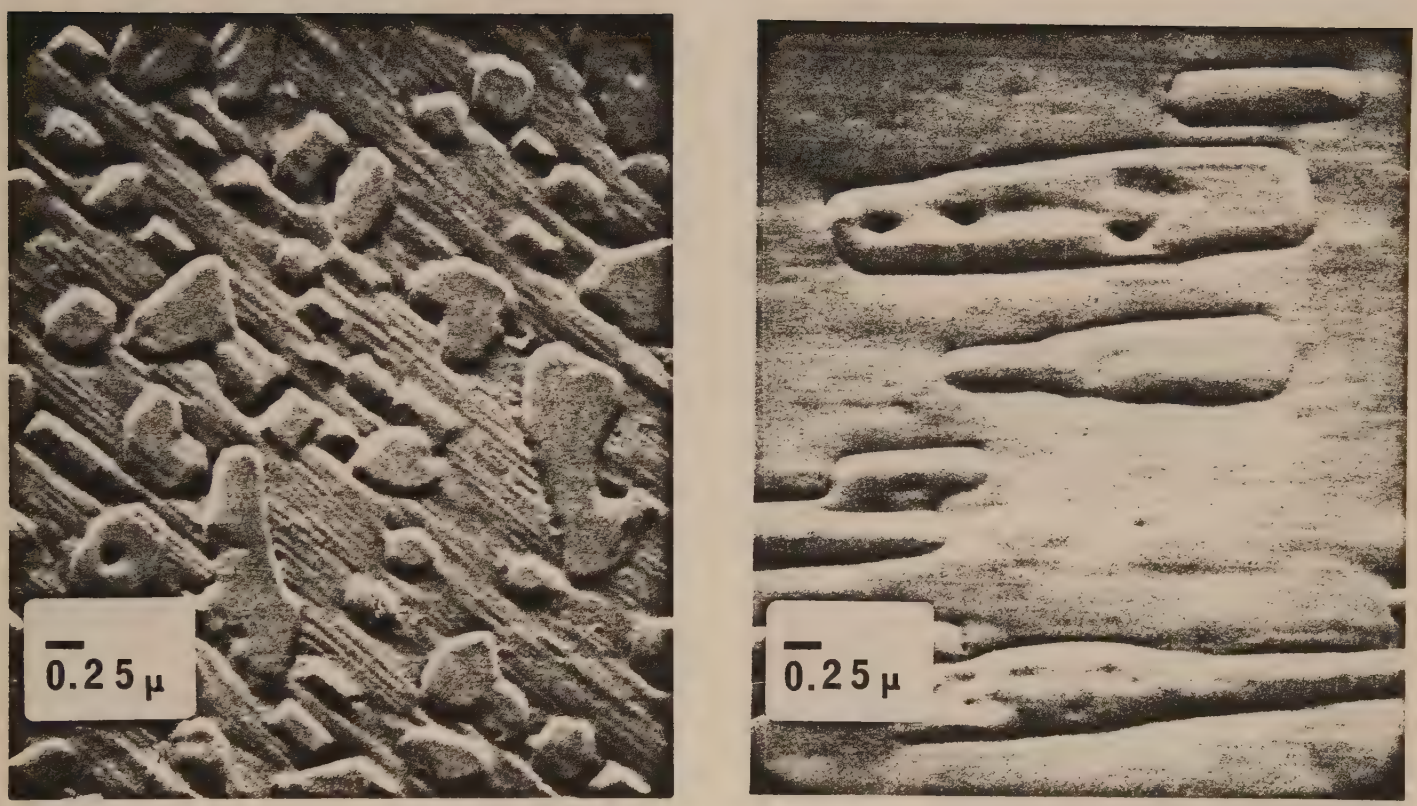


Fig. 21 Clichés au MEB de films métalliques multiorientés :
a) (001) Al + (011) Al//(00$\bar{1}$) GaAs C (2x8)
b) (001) Ag + (011) Ag//(00$\bar{1}$) GaAs C (2x8)

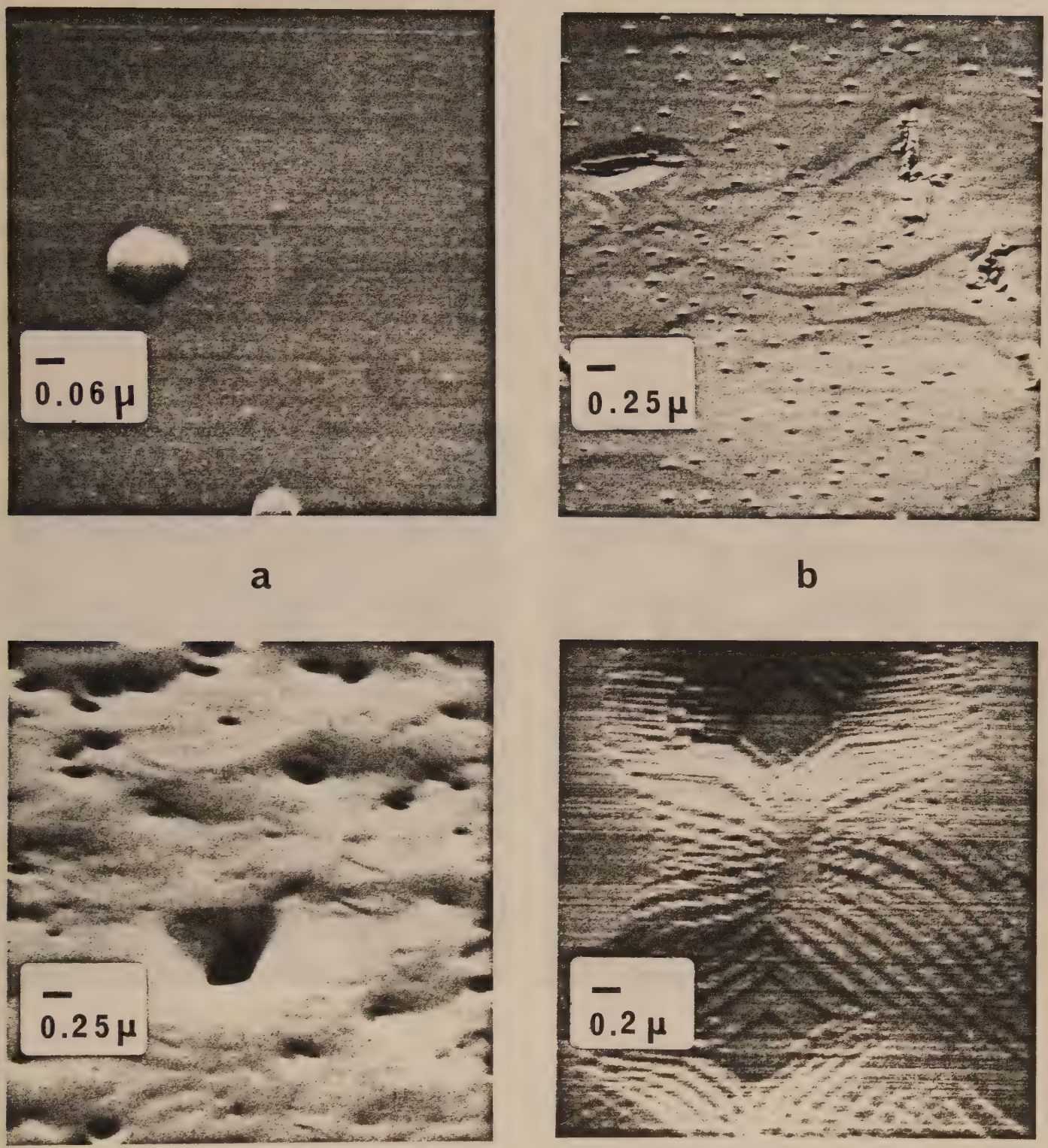


Fig. 22 Clichés au MEB de structures Ag/GaAs pour différentes températures de croissance : a) 50°C; b) 300°C; c) 400°C; d) 500°C.

Fig. 23 Clichés au MEB d'un film Ag déposé sur GaAs à 590°C.

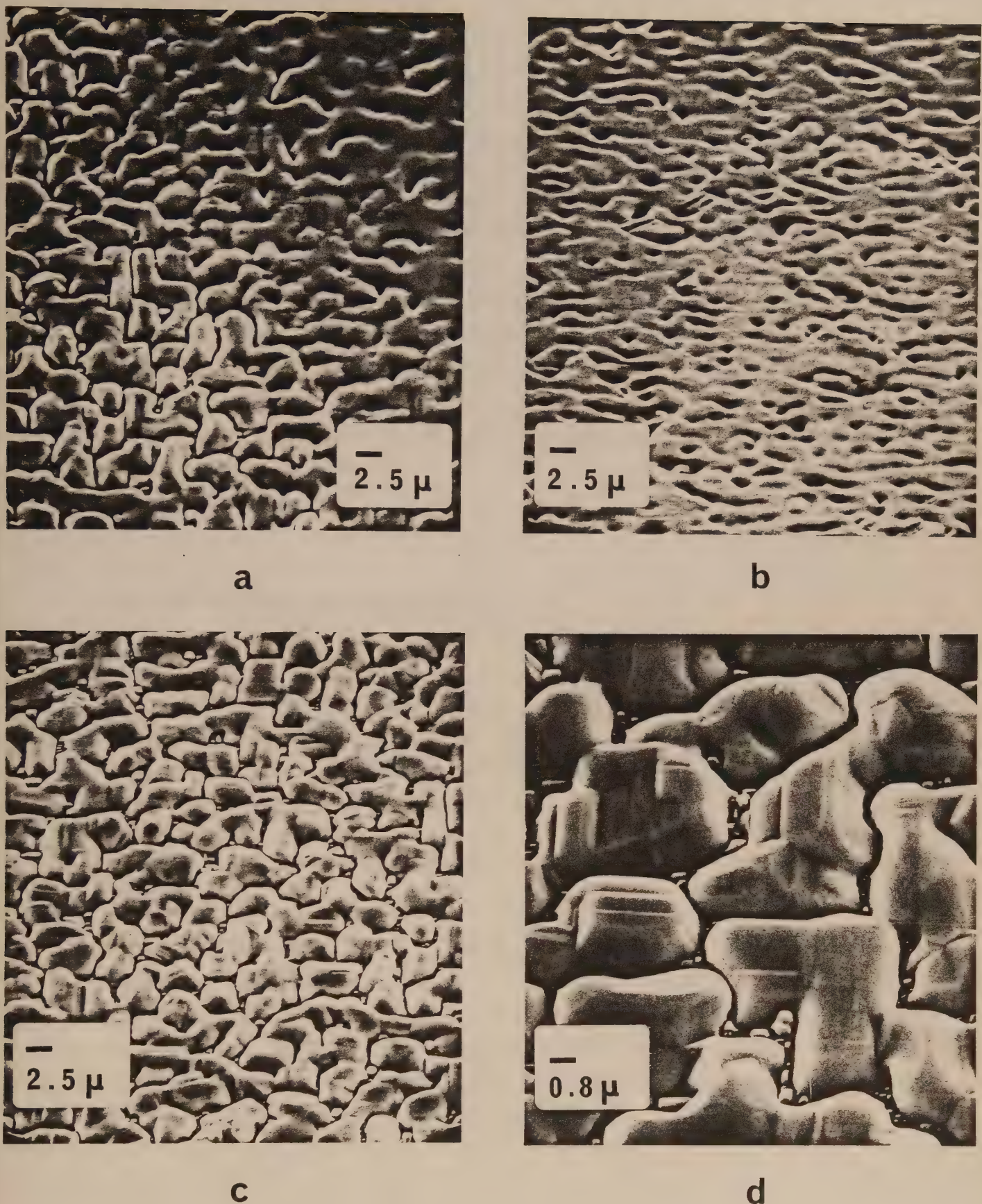


Fig. 24 Effet de la qualité de la surface GaAs initiale sur la topographie du film métallique (Ag, épaisseur 0,6µm; température de croissance 500°C) : a) dépôt dans la zone frontière : en haut à droite sur l'épitaxie EJM GaAs, en bas à gauche dépôt direct sur le substrat GaAs; b) dépôt dans la zone épitaxiée GaAs; c et d) dépôt direct sur le substrat.

pondent à deux zones de la plaquette considérée (épaisseur 0,6 µm, température de croissance 500°C). En a le cliché est pris à la frontière de ces deux zones, approximativement parallèle à la diagonale du rectangle observé. La partie supérieure correspond à la croissance de l'argent sur l'épitaxie GaAs fraichement réalisée *in situ*, alors qu'à la partie inférieure l'argent est déposé directement sur le substrat GaAs (un effet d'ombre ayant empêché la croissance de la couche épitaxiale GaAs). On peut remarquer le retard à la coalescence et la polygonisation des cristallites dans le cas du dépôt direct sur le substrat (Fig. 24c et d) par rapport au film réalisé sur l'épitaxie (Fig. 24b).

III.6. DIFFUSION INTERFACIALE

L'influence de la température sur l'exodiffusion des éléments provenant du substrat GaAs *à travers* la couche métallique a été étudiée par spectroscopie Auger. Dans le cas de l'argent deux approches ont été utilisées :

1) Augmentation de la température au cours de la croissance ;

2) recuit à différentes températures de couches réalisées à basse température. Dans le cas de l'aluminium, vu les difficultés rencontrées dans l'étude séquentielle de la croissance (paragraphe III.4.1), nous avons seulement pratiqué la deuxième méthode pour obtenir quelques indications concernant la diffusion d'éléments provenant du substrat.

III.6.1. ALUMINIUM

Un résultat typique obtenu en spectroscopie Auger et montrant l'exodiffusion provenant du substrat GaAs est reporté à la figure 25. En a le spectre Auger correspond à une couche (011) Al déposée à basse température (60°C) sur une surface C (2 × 8) GaAs et d'épaisseur ≃ 1000 Å. Les seuls pics visibles sont ceux relatifs à l'aluminium. En b nous avons reporté le spectre Auger enregistré après 10 h de recuit à 450°C : on peut remarquer qu'un nouveau pic apparaît à 55,7 eV caractéristique du gallium ($M_2M_4M_4$), mais déplacé en énergie par rapport à GaAs (54 eV), indiquant un net caractère métallique (le niveau Ga M_4 3d est à 17,4 eV dans le métal et à ≃ 19 eV dans GaAs). De plus le pic Al 52 eV est également déformé et déplacé vers les hautes énergies (de 52 à 52,7 eV) probablement à cause de la superposition avec le pic $M_3M_4M_4$ du gallium. Notons que les pics correspondant aux transitions Ga $L_3M_4M_4$ et Ga $L_2M_4M_4$ apparaissent également à haute énergie (1069/1095 eV). Ces résultats peuvent s'interpréter par une diffusion du gallium provenant du GaAs sous-jacent, probablement considérablement augmentée le long des lignes de dislocations et des défauts de réseau dans la couche métallique. Le gallium s'accumule ensuite à la surface (ségrégation). En effet des profils Auger réalisés sur des couches ainsi diffusées indiquent que le gallium se trouve en concentration appréciable (quoique faible) seulement près de la surface de la couche métallique et reste à un niveau très bas jusqu'à l'interface avec GaAs.

Au dessous de 450°C, les recuits effectués n'ont pas fait apparaître un effet de diffusion notable.

III.6.2. ARGENT

Lorsqu'on augmente la température de croissance les effets de diffusion deviennent prépondérants au-dessus de 500°C. Nous avons reporté à la figure 26, les spectres Auger correspon-

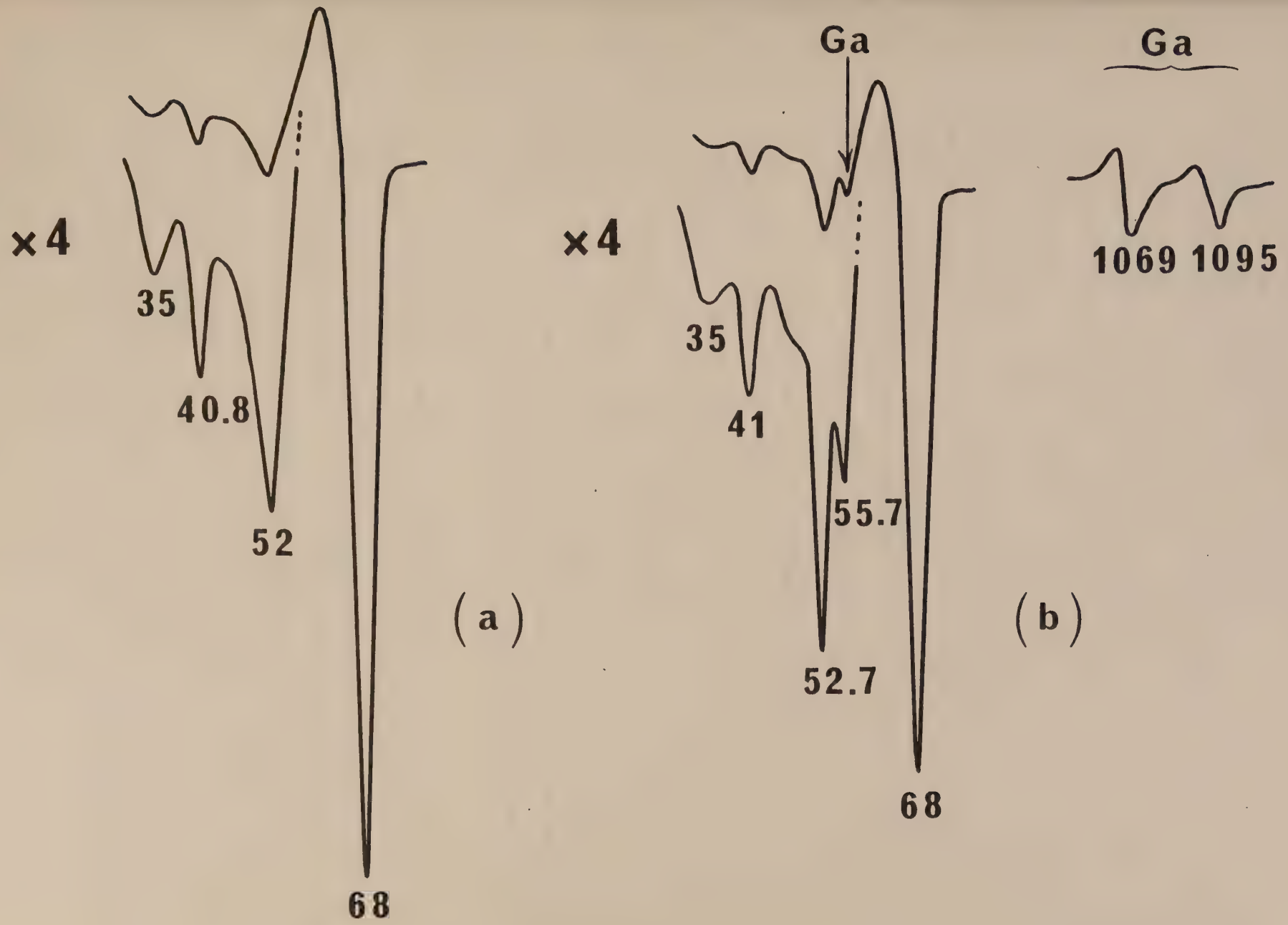


Fig. 25 Exodiffusion du gallium à travers le film d'aluminium (épaisseur 0.1 µm) :
a) spectre Auger après dépôt à basse température (60°C); b) spectre Auger après 10h. de recuit à 450°C (dN/dE, énergies en eV).

dant à des températures de croissance de 500°C et de 590°C. En a le spectre a été enregistré après 10^3 s de dépôt de 1 Å s^{-1} à une température de 500°C. Les pics correspondant au Ga sont simplement des épaulements sur la structure due aux pics de l'argent. Leurs énergies respectives (50,5 eV/54 eV) étant celles des transitions $M_{2,3}M_4M_4$ du gallium dans GaAs, ils sont probablement dus au fait que pour cette température et l'épaisseur moyenne considérée la couche ne recouvre pas entièrement la surface GaAs. Après $3,5 \times 10^3$ s de dépôt supplémentaire mais réalisé à 590°C (Fig. 26b), on peut noter que les pics du gallium ont considérablement augmenté et sont déplacés en énergie (52,5 eV/56 eV). Corrélativement, la croissance devient polycristalline (paragraphe III.5). Ici encore le déplacement en énergie est significatif du passage d'une liaison de type covalent (Ga-As) à une liaison de type métallique (Ga-Ga).

Les effets de recuit après croissance sont tout à fait analogues à ceux observés dans le cas de l'aluminium, mais apparaissent pour des températures légèrement plus faibles (400°C). A titre de comparaison nous avons reporté à la figure 27, les spectres Auger correspondant à une couche (011) d'argent de 1000 Å (température de croissance 50°C) avant recuit (a) et après 10 h à 450°C (b) : on remarque là encore l'apparition après recuit des pics caractéristiques du gallium métallique (de plus le diagramme de diffraction caractéristique de la couche (011) disparaît).

L'extrême rapidité de diffusion du gallium à travers la couche métallique est bien illustrée par l'expérience suivante (Fig. 28). Le spectre "a" correspond à une couche d'argent de 0,5 µm déposée à 50°C : les seuls pics visibles sont relatifs à l'argent et le diagramme de diffraction est celui caractéristique d'une couche orientée (011). En b le spectre est enregistré après dépôt d'environ une monocouche de Ga : les pics du gallium apparaissent et le diagramme de diffraction caractéristique disparait. Après 10 h environ (à température ambiante), les pics basse énergie du gallium ont considérablement diminué

(Fig. 28c) et le diagramme de diffraction réapparaît. La comparaison des pics Auger du gallium à basse et haute énergie (différence de profondeur d'échappement des électrons) suggère que *le gallium a diffusé à l'intérieur de la couche métallique.*

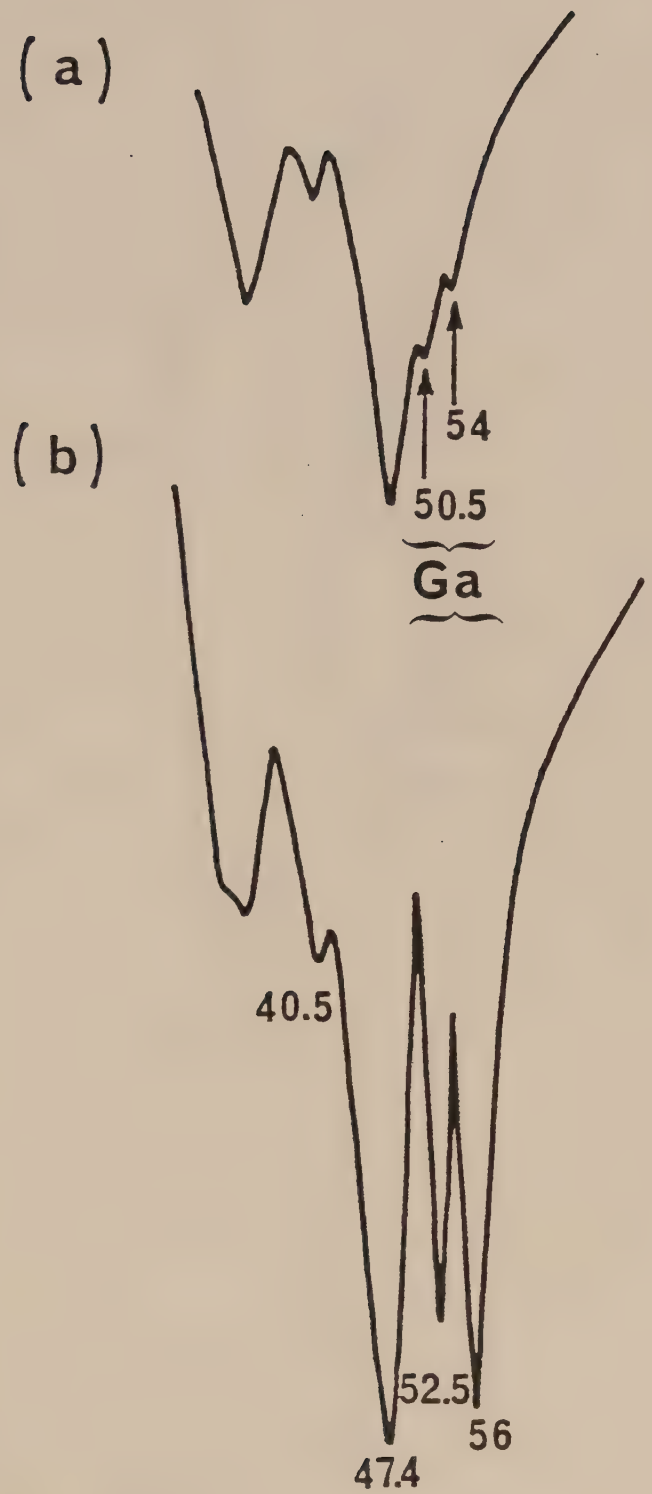


Fig. 26 Spectres Auger (dN/dE) montrant l'exodiffusion du gallium pendant la croissance de la couche d'argent (les énergies sont en eV) :
a) spectre pris après 10^3 s de dépôt à 500°C (vitesse 1 Å s^{-1});
b) spectre pris après 3,5 x 10^3 s de dépôt supplémentaire à 590°C.

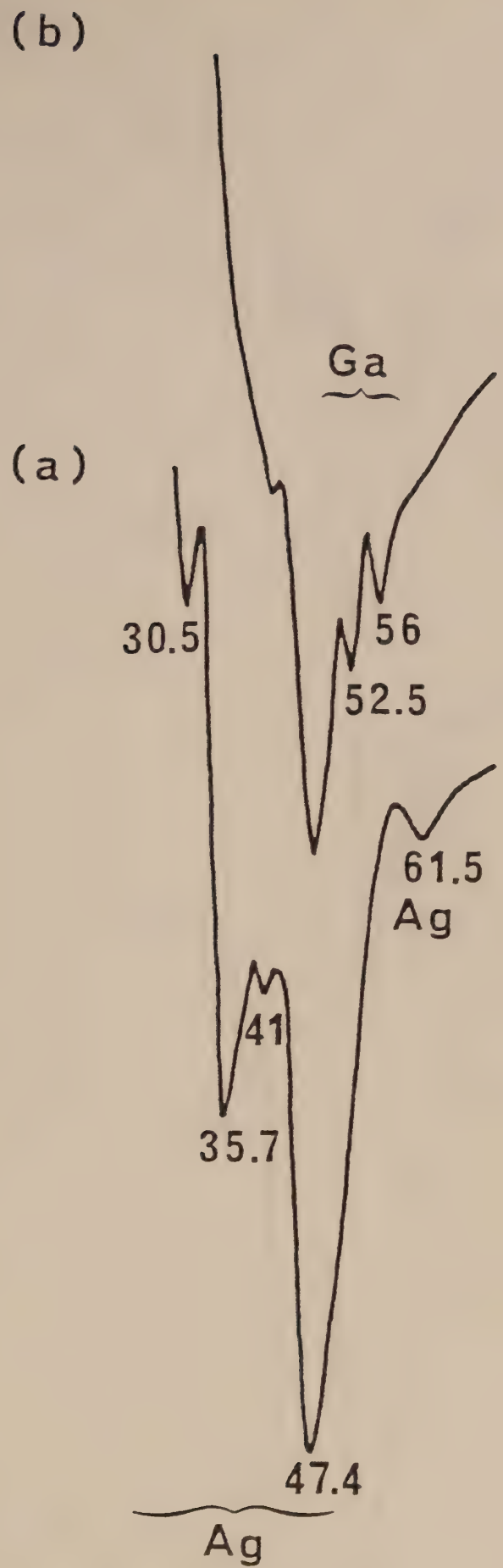


Fig. 27 Spectres Auger (dN/dE) montrant l'effet d'un traitement thermique sur la diffusion à l'interface GaAs/Ag (les énergies sont en eV) : a) spectre correspondant à une couche Ag de 0,1 µm déposée à 50°C, b) spectre correspondant à la même couche après 10 h. à 450°C.

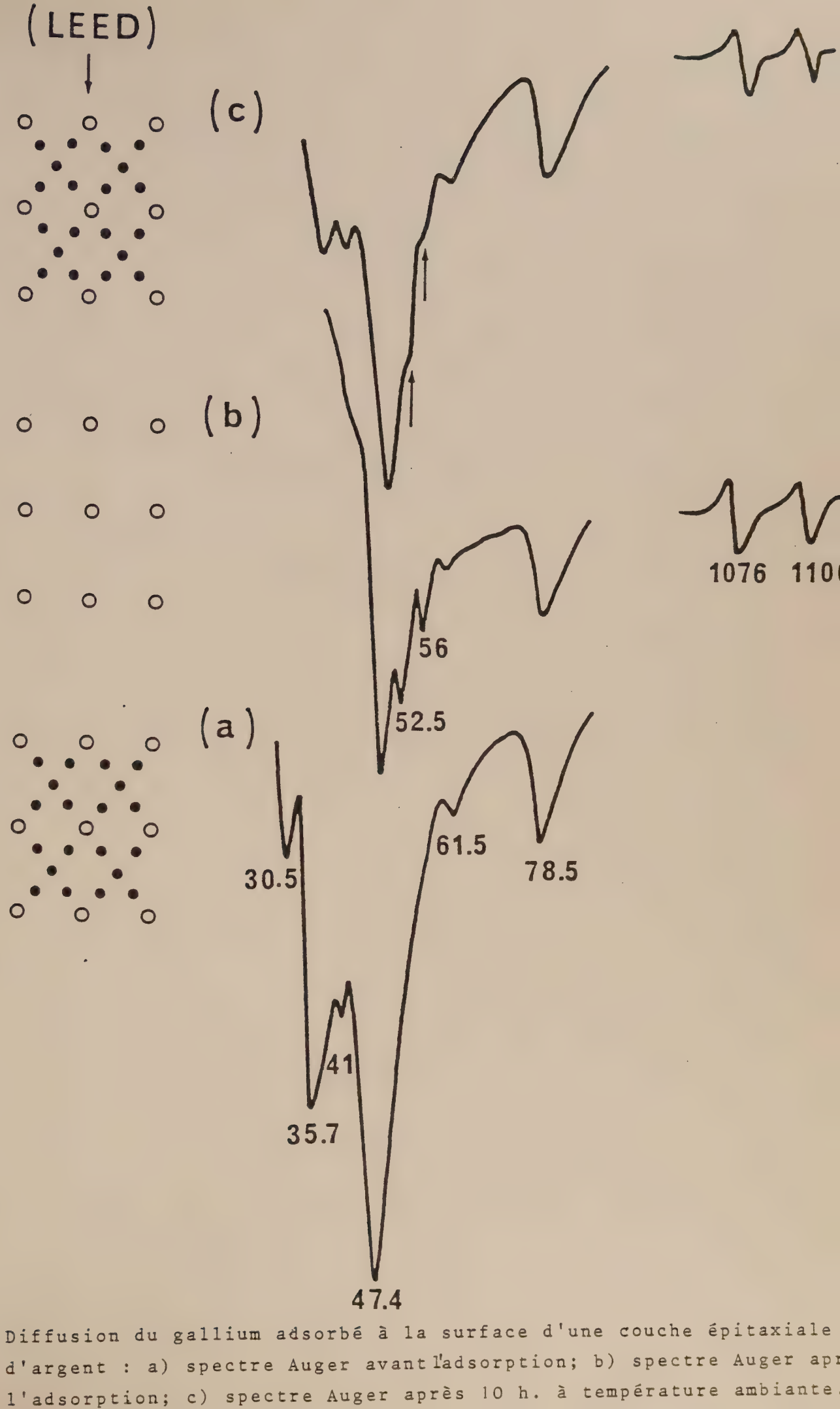


Fig. 28 Diffusion du gallium adsorbé à la surface d'une couche épitaxiale d'argent : a) spectre Auger avant l'adsorption; b) spectre Auger apr l'adsorption; c) spectre Auger après 10 h. à température ambiante

CHAPITRE IV

APPLICATIONS

Les applications de la technique EJM, dont certaines phases de la mise au point ont été présentées au chapitre I, dépassent très largement le cadre du sujet exposé ici. En effet cette technique est actuellement utilisée dans notre laboratoire pour la réalisation de couches actives servant de base à divers dispositifs à vocation hyperfréquence et logique rapide (transistor effet de champ à gaz bidimensionnel d'électrons TECGEB, ou transistor à structure verticale à effet balistique). Nous n'exposerons ici que les applications spécifiques de l'étude reportée aux chapitres II et III.

IV.1. DIODES SCHOTTKY

IV.1.1. GENERALITES

Les diodes de type Schottky (diamètre 250 et 500 µm) sont définies par photolithographie après la phase de métallisation reportée au chapitre précédent.

La mesure de la hauteur de la barrière de potentiel ϕ_B à l'interface métal/semiconducteur (M-S) est déduite du tracé des caractéristiques Log I = f(V) à l'aide des résultats de la théorie combinant les analyses des effets thermoioniques et de diffusion à l'interface M-S (52).

Dans cette théorie la densité du courant J à travers la jonction est donnée par :

$$J = A^{**}T^2 \, e^{-\frac{q\phi_{eff}}{kT}} \, e^{\frac{qV}{nkT}}$$

où ϕ_{eff} est la barrière effective

$$\phi_{eff} = \phi_B - \Delta\phi$$

avec $\Delta\phi$ abaissement dû à la force image (effet Schottky) ;

V est la tension appliquée ;
n est le facteur d'"idéalité"

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d \text{ Log } J}$$

A^{**} est la constante de Richardson modifiée pour tenir compte de la masse effective de l'électron dans le semiconducteur et des effets de phonons et de réflection quantique à l'interface M-S ($A^{**} = 4,4 \times 10^4$ A m^{-2} $^oK^{-2}$ selon référence 52). Le courant de saturation $I_S = J_S$ S (S surface de la diode) obtenu par extrapolation à polarisation nulle (V = 0) de la courbe Log I = f(V) permet alors de calculer la barrière ϕ_{eff} selon :

$$\phi_{eff} = \frac{kT}{q} \text{ Log } \frac{A^{**}ST^2}{I_S}$$

et $\phi_B = \phi_{eff} + \Delta\phi$
En général $\Delta\phi$ peut être négligé (semiconducteur faiblement dopé) et donc $\phi_{eff} = \phi_B$.
D'autre part, le facteur d'idéalité n est calculé à partir de la pente de la partie rectiligne de la caractéristique Log (I) = f(V).

Nous avons, dans un premier temps de l'étude, réalisé des diodes de type Schottky sur des surfaces GaAs {001} préparées par bombardement ionique et recuit comme décrit au pagraphe II.2.1, mais aussi sur des surfaces réelles et donc recouvertes d'une couche d'oxyde complexe. Les résultats complets de cette étude sont reportés dans la publication 11 (p. 85) et aux références 38 et 53 et nous n'en donnerons que les conclusions essentielles :

i) les diodes obtenues sur des surfaces réelles, naturellement oxydées, présentent des caractéristiques classiques : avec Ag et Au, les deux métaux utilisés, la barrière de Schotty est de l'ordre de 0,80 eV et le facteur d'idéalité n ≃ 1,05 ;

ii) après métallisation à l'argent, les surfaces ordonnées et propres préparées par érosion ionique et recuit présentent quelque soit leur traitement ultérieur (et notamment action de l'oxygène) des barrières plus basses (ϕ_B < 0,70 eV) et des facteurs d'idéalité élevés (n >> 1). De plus, les surfaces obtenues riches en arsenic semblent donner lieu à des barrières plus faibles que celles obtenues stabilisées gallium (0,60 eV contre 0,67 eV).

La différence générale de comportement observée pour des diodes réalisées sur des surfaces réelles et sur des surfaces bombardées et recuites a été interprétée comme une conséquence de perturbations du matériau proche de la surface induites par l'érosion ionique et non entièrement éliminées par la phase de recuit. AMITH et MARK (54) et PALAU et al. (55) sont arrivés à la même conclusion dans des études similaires à la notre. Comme nous l'avons signalé au paragraphe II.2.1, cet effet de l'érosion ionique sur les propriétés électroniques de la zone de surface du matériau nous a fait abandonner ce mode de préparation de surface. Nous avons entrepris alors d'effectuer les métallisations sur des épitaxies réalisées *in situ* par EJM.

IV.2.2. REALISATION DE CONTACTS SCHOTTKY Al MONOCRISTALLIN

L'aluminium a été choisi dans cette étude car il est couramment utilisé (et en particulier dans notre laboratoire) pour réaliser les grilles des transistors de type à effet de champ (TEC classique ou TECGEB). Les métallisations ont été effectuées sur des épitaxies GaAs {001} réalisées par EJM, dopées à l'étain dans la gamme 2 à 5 $\times 10^{16}$ cm^{-3} ($\mu_{300°K} \simeq$ 5000 $cm^2\ v^{-1}\ s^{-1}$).

Nous avons montré au chapitre précédent que dans ces conditions le métal s'épitaxiait sur le semiconducteur donnant lieu à un film quasi-monocristallin. Nous avons également montré

que l'orientation de la couche d'aluminium dépendait de la température de croissance et , dans une certaine mesure, de la reconstruction et/ou de la stoechiométrie de surface du semiconducteur. Ainsi, dans les conditions de basse température utilisées ici ($T \leq 100°C$) les couches Al sont épitaxiées selon le plan (001) sur les surfaces riches en gallium (4×6, 4×1, $C(8 \times 2)$) et (011) ou (001) sur les autres types de reconstructions. Ces deux orientation peuvent être en particulier observées dans le cas de la reconstruction $C(2 \times 8)$. Pour une reconstruction donnée on peut donc tester directement l'influence du travail de sortie du métal dans la détermination de la hauteur de la barrière à l'interface M-S. Il est connu en effet que le travail de sortie dépend de l'orientation de la face du métal considérée. Ainsi pour l'aluminium (56) :

$$\phi_{M(001)} = 4,41 \text{ eV}$$

et $$\phi_{M(011)} = 4,06 \text{ eV}$$

d'où $$\Delta\phi_M = 0,35 \text{ eV}$$

D'autre part si l'on considère l'interface M-S comme représentée à la figure 29 on a pour un semiconducteur de type n (57) :

$$\phi_B = \gamma(\phi_M - \chi) + (1 - \gamma)(E_g - \phi_o) - \Delta\phi$$

où $\gamma = \varepsilon_i / \left(\varepsilon_i + e^2 \delta D_S\right)$

avec D_S nombre d'états de surface/cm^2/eV du semiconducteur,

ε_i constante diélectrique de la couche d'interface,

δ épaisseur de la couche interfaciale.

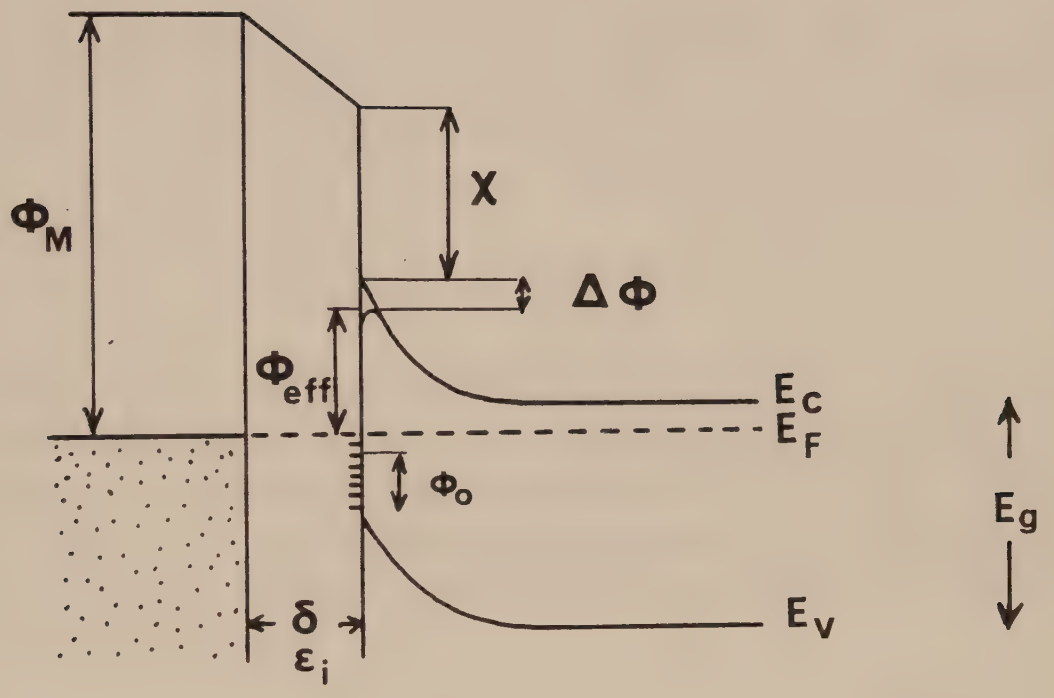
ϕ_o est la différence d'énergie entre le dernier niveau de surface occupé et le sommet de la bande de valence,

ϕ_M le travail de sortie du métal,

χ l'affinité électronique du semiconducteur.

E_g l'énergie de la bande interdite et

$\Delta\phi$ l'abaissement de barrière dû à l'effet de force image.



$$\Phi_B = \Phi_{eff} + \Delta\Phi$$

Fig. 29 Modèle de l'interface métal/semiconducteur d'après SZE (ref. 52).

Cette expression fait apparaitre deux cas limites bien connus selon que D_S tend vers 0 ou l'infini (57) :

1) $D_S \to 0$, $\gamma \to 1$

$$\phi_B = (\phi_M - \chi) - \Delta\phi$$

C'est le cas classique décrit par SCHOTTKY (58) où les effets des états de surface sont négligeables et où la hauteur de barrière dépend essentiellement du *travail de sortie* du métal ;

2) $D_S \to \infty$, $\gamma \to 0$

$$\phi_B = (E_g - \phi_o) - \Delta\phi$$

Dans ce cas le niveau de Fermi est fixé par les *états de surface* à une valeur ϕ_o au dessus de la bande de valence ; la hauteur de la barrière est indépendante du travail de sortie du métal et est entièrement déterminée par le dopage et les propriétés de surface du semiconducteur. C'est le cas discuté par BARDEEN (59).

La possibilité d'obtenir le contact M-S avec le plan (011) ou (001) de l'aluminium sur une surface bien définie du semiconducteur nous permet donc de tester directement la validité de ces deux modèles dans le cas de GaAs {001}. Sur un grand nombre de diodes réalisées sur plusieurs échantillons, *aucune différence sensible* de ϕ_B n'a été observée entre les deux plans du métal. On peut donc conclure que pour GaAs {001} la situation de BARDEEN est prédominante, même dans le cas d'un *contact intime* du métal et du semiconducteur (pas de zone interfaciale extrinsèque au système : oxyde ...).

Nous nous sommes intéressés d'autre part à l'influence de la reconstruction et de la stoechiométrie de surface du semiconducteur sur la hauteur de la barrière Schottky. Pour cela des métallisations ont été effectuées sur des surfaces correspondant à des concentrations d'arsenic croissantes asso-

ciées aux reconstructions C(8 × 2), 4 × 1, 4 × 6, 1 × 6, C(2 × 8), C(4 × 4) et 1 × 1 (voir paragraphe II.3.1). Sur plus d'une vingtaine de plaquettes étudiées (5 à 10 diodes mesurées sur chaque plaquette) *aucune différence significative* de ϕ_B n'a été observée entre les différentes surfaces utilisées. Notons que cela ne veut pas dire que toutes les plaquettes mesurées ont donné la même valeur de ϕ_B, mais que lorsqu'il est apparu des différences d'un échantillon à l'autre, elles n'étaient pas reliables aux caractéristiques de la surface GaAs de départ (60). Sur le grand nombre de mesures faites la valeur de ϕ_B varie autour de

$$\phi_B = 0,80 \pm 0,03 \text{ eV}$$

et le facteur d'idéalité n est en général tel que

$$1,00 \leq n \leq 1,05$$

Ces valeurs ont en particulier été mesurées sur des diodes réalisées à partir de surfaces aussi différentes que C(8 × 2) ($\theta_{As} << 0,5$), C(2 × 8)($\theta_{As} \simeq 0,5$) et 1 × 1($\theta_{As} >> 0,5$). Notons également qu'il n'y a pas non plus de différence significative concernant les caractéristiques inverses de ces diodes, qui peuvent varier d'un échantillon à l'autre, mais qui à l'évidence ne sont pas reliées à la reconstruction/stoechiométrie de la surface utilisée. D'une façon générale les caractéristiques sont bonnes, à l'inverse de celles obtenues sur des surfaces bombardées et recuites, et dans certains cas (dopage du semiconducteur faible de l'ordre de 2×10^{16} cm^{-3}) la tension de claquage peut atteindre 40 V (tension de claquage théorique). D'autre part des mesures de barrière effectuées par une méthode capacitive (C = f(V)) donnent des valeurs très voisines de celles déduites des caractéristiques I = f(V). Ceci est à relier au caractère essentiellement thermoionique des diodes qui apparait très clairement dans les valeurs quasi-idéales du facteur n mesuré.

Ces résultats concernant la dépendance de ϕ_B avec la stoechiométrie de surface de GaAs sont différents de ceux précédemment obtenus sur des surfaces érodés ioniquement et recuites et qui montraient une diminution de ϕ_B associée à l'augmentation de la concentration en arsenic à la surface (53). Cependant dans ce cas les valeurs élevées du facteur n des diodes ne permettent pas une détermination précise de la barrière ϕ_B et leur mauvaise tenue en polarisation inverse rend inexploitables les caractéristiques $C = f(V)$. De plus, l'arsenic peut avoir dans ce cas un rôle lié à la perturbation de la zone de surface du matériau par l'érosion ionique.

Il est plus difficile de comprendre la différence entre nos résultats relatifs à des couches GaAs épitaxiées *in situ* et ceux de CHO et DERNIER (61) obtenus de façon similaire. Ces auteurs reportent en effet une barrière de Schottky dépendant de la surface du semiconducteur :

- pour une surface stabilisée arsenic

$$\phi_B = 0,66 \text{ eV}$$

- pour une surface stabilisée gallium

$$\phi_B = 0,72 \text{ eV}$$

Notons que ces auteurs ne donnent pas de précisions sur les mesures reportées, ni d'explication sur la différence observée. Notons également que nous avons observé sur certains échantillons, de façon aléatoire, des barrières aussi faibles que 0,60 eV (mais associées à des valeurs de n élevées), sans qu'apparemment elles soient reliables à une différence de reconstruction ou de stoechiométrie à la surface du semiconducteur.

Une étude par Spectroscopie de Capacité Schottky réalisée à l'Institut d'Electronique Fondamentale (Paris XI) en collaboration avec C. BARRET, nous a permis de préciser le

rôle de la stoechiométrie de surface sur la densité et la répartition des *états d'interface* à la jonction Al/GaAs {001}. BARRET et VAPAILLE (62) ont montré que cette méthode est particulièrement bien adaptée à la détermination des états électroniques d'interface en équilibre avec le semiconducteur. Les détails concernant la méthode expérimentale et son exploitation sont donnés de façon exhaustive à la référence 63. Nous avons reporté à la figure 30 les spectres obtenus dans le cas d'interfaces Al/GaAs correspondant à des surfaces du semiconducteur très différentes : $C(8 \times 2)(\theta_{As} << 0,5)$, $C(2 \times 8)(\theta_{As} = 0,5)$ et $1 \times 1(\theta_{As} >> 0,5)$. De plus, le spectre correspondant à une interface Al/GaAs {011} clivé ($\theta_{As} = 0,5$) est également reporté à titre de comparaison. Trois bandes d'états A, B et C, apparaissent de façon relativement similaire pour chacune des interfaces étudiées. En particulier, la distribution en énergie des bandes A et C est semblable d'une interface à l'autre. Cependant des différences apparaissent dans le cas de la bande B. Il est important ici de rappeler que la méthode capacitive utilisée ne donne en toute rigueur la distribution réelle des états d'interface que lorsque ces états sont en quasi-équilibre avec le semiconducteur. Lorsque ces états communiquent également avec le métal, la méthode fait apparaitre une distribution d'états qui peut être très différente de la distribution réelle. Une discussion détaillée de cet aspect important de la méthode est donnée aux références 60 et 63. Il est ainsi probable, comme nous allons le voir, que les différences observées pour le pic B entre les différentes interfaces étudiées ne soient qu'apparentes. Si l'on considère que la probabilité d'échange entre les états d'interface et le métal diminue lorsque l'épaisseur δ_i de la zone interfaciale augmente, au-delà d'une épaisseur critique δ_c les états seront essentiellement en équilibre avec le semiconducteur et la distribution observée sera proche du spectre réel. L'existence d'une telle zone interfaciale d'épaisseur de plusieurs angströms à quelques dizaines d'angströms, apparait de plus en plus comme étant une caractéristique de l'in-

face M-S. Dans le cas de GaAs {001}, cette zone d'interface peut être en partie associée au traitement thermique nécessaire à la préparation de la surface avant métallisation. Les surfaces clivées sont obtenues directement à température ambiante, alors que les surfaces {001} correspondent à des traitements thermiques après arrêt de l'épitaxie. Ces traitements sont d'intensité croissante selon la séquence 1 × 1 (simple refroidissement sous pression d'arsenic de la température d'épitaxie ≃ 600°C à ≃ 50°C, et donc effet de recuit minimum), C(2 × 8) (450°C, 1/2 h à 1 h), C(8 × 2) (600°C - 630°C, 1/2 h à 1 h). Ainsi, une zone de surface du matériau perturbée par effet thermique (par exemple diffusion/évaporation d'arsenic) d'extension croissante, peut être associée à la séquence 1 × 1, C(2 × 8), C(8 × 2) précédente. L'extension de cette zone doit être particulièrment sensible pour la surface C(8 × 2) correspondant à un traitement thermique relativement sévère, dont l'effet de toute évidence ne se limite pas strictement à la surface du matériau. Dans ce cas on peut penser que la zone interfaciale est suffisamment étendue ($\delta_i >> \delta_c$) pour que les états d'interface communiquent peu avec le métal et donc que le spectre expérimental soit proche de leur distribution réelle. Ainsi la distribution des états B serait plus proche du spectre expérimental déterminé dans le cas de la surface C(8 × 2). Elle correspondrait alors à une bande *étroite* (ou à un *niveau discret*) située au voisinage de E_C - 0,4 eV et de densité de l'ordre de 10^{12} cm^{-2} eV^{-1}. La distribution apparente de ces états se déformerait progressivement en s'écartant de la distribution réelle, lorsque l'épaisseur de la zone interfaciale diminue, de la surface C(8 × 2) ($\delta_i >> \delta_c$) à la surface clivée ($\delta_i \leq \delta_c$). Les surfaces C(2 × 8) et (1 × 1) ($\delta_i \geq \delta_c$) seraient de ce point de vue intermédiaires, en accord avec le traitement thermique qui leur correspond et les spectres de densité d'états d'interface de la figure 30 (60).

Les états de type C apparaissent clairement à polarisation élevée (≃ 0,5 V) dans le spectre des contacts Al/GaAs clivé et Al/C(8 × 2) GaAs, sous forme d'une distribution d'é-

tats à croissance exponentielle de pente $\frac{kT}{q}$. Ceci est la marque d'un "flanc montant" dû à des états dont la position est proche du bas de la bande de conduction du semiconducteur. L'impossibilité de pousser plus loin la polarisation directe ne permet pas d'atteindre effectivement ces états. Une distribution d'états du même type semble se manifester également dans le cas des surfaces C(2 × 8), bien que leur mise en évidence sur les courbes C(f) soit peu nette. Pour les surfaces 1 × 1 saturées en arsenic, les états C sont probablement occultés par la présence des états B. La densité des états C semble importante ($> 10^{12}$ cm^{-2} eV^{-1} pour les surfaces C(8 × 2) et C(2 × 8) et $> 10^{13}$ cm^{-2} eV^{-1} pour la surface clivée).

Les états A sont probablement les plus intéressants du point de vue de la barrière de Schottky puisque leur position énergétique est proche du milieu de la bande interdite, et donc du niveau de Fermi du métal E_{FM} ($\phi_B \simeq 0{,}80$ eV). Il s'agit d'une bande de 0,15 eV de large environ, centrée autour de $E_C - 0{,}6$ eV et dont la densité N_{iS} est telle que :

$N_{is} \simeq 7 \pm 2\ 10^{11}$ cm^{-2} eV^{-1} pour les surfaces clivées et

$N_{is} \simeq 2 \pm 1\ 10^{11}$ cm^{-2} eV^{-1} pour les surfaces préparées

par EJM. Ces états s'étendent au moins jusqu'à $E_{FM} + 0{,}1$ eV, mais peuvent en fait exister jusqu'à E_{FM} et même au-delà (voir discussion aux références 60 et 63). Il est ainsi probable qu'ils soient en grande partie responsables de la fixation de la barrière de Schottky. Le fait que cette bande est pratiquement inchangée lorsqu'on passe d'une surface saturée en arsenic (1 × 1) à une surface riche en gallium (C(8 × 2)), est à relier à l'indépendance de ϕ_B vis à vis des caractéristiques de la surface du semiconducteur. Ainsi, il est peu probable que ces états soient associés à des lacunes d'arsenic ou de gallium puisque leur densité ne dépend pas des conditions de préparation des surfaces par EJM, qui nous ont permis de faire varier la stoechiométrie de surface dans des proportions considérables.

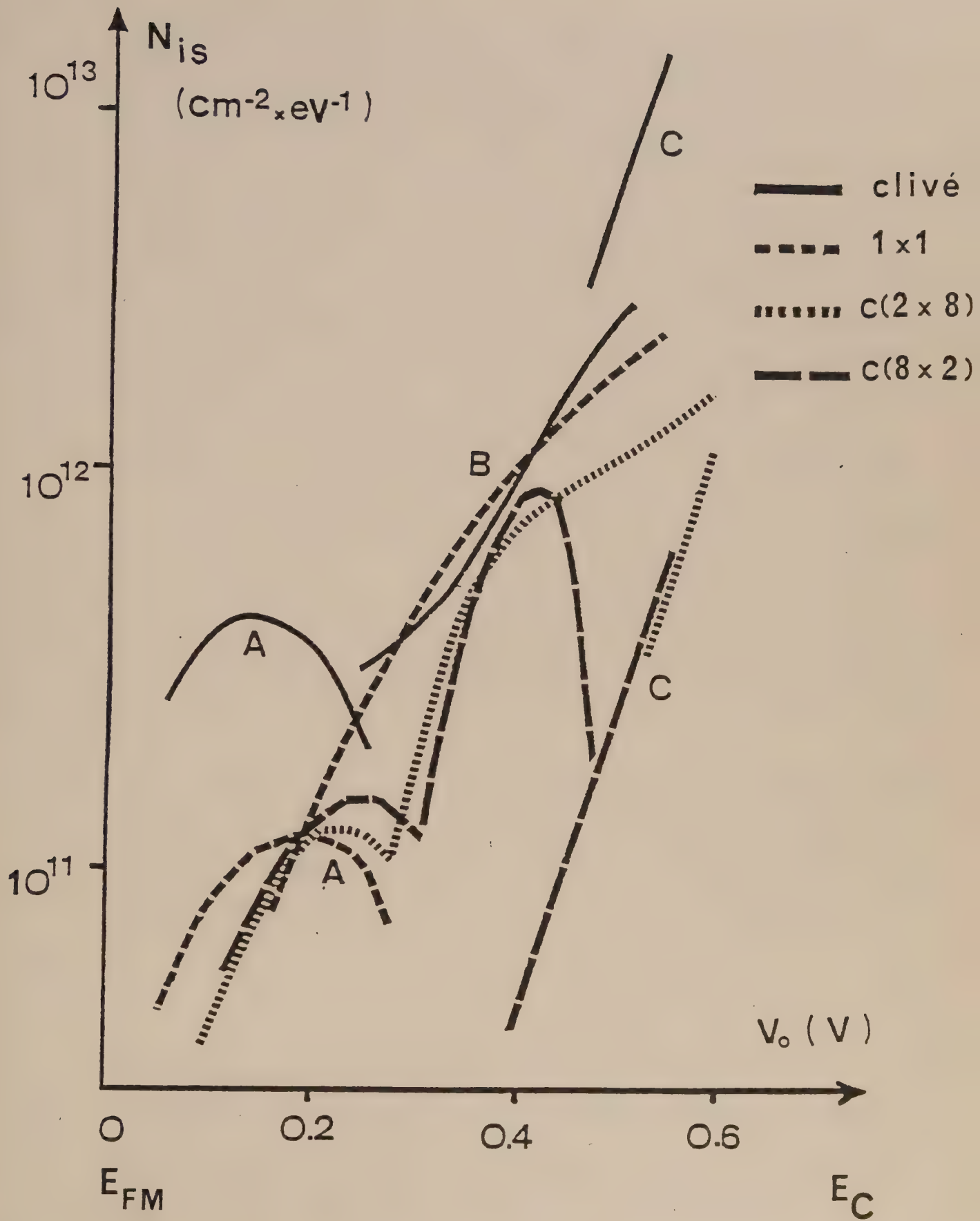


Fig. 30 Spectres de densité d'états d'interface de jonctions Al/GaAs (voir texte).

Ces résultats remettent donc en cause la théorie de SPICER et al. (64), selon laquelle la fixation de la barrière de Schottky est associée à la présence de lacunes d'arsenic ou de gallium à la surface du semiconducteur. Un autre fait surprenant est que dans le cas de l'interface Al/GaAs {011} clivé, la densité des états de type A est nettement supérieure à celle observée pour les interfaces réalisées par EJM. Une tentative d'explication peut en être donnée. L'interface de type Al/GaAs {011} est obtenue quasi-instantanément par clivage à froid du GaAs dans un flux d'aluminium intense (évaporation de type flash, 50 à 100 Å s^{-1}). Au contraire, les dépôts métalliques réalisés par EJM sont effectués après avoir attendu que la température de la couche épitaxiée GaAs se soit abaissée de sa température d'élaboration à 50°C environ, et la vitesse d'évaporation du métal est très lente ($\leq$ 1 Å s^{-1}). Il se peut ainsi que des défauts créés au moment de l'élaboration de la surface et (ou) au cours du dépôt métallique aient la possibilité de se relaxer partiellement dans le cas de la technique EJM et non dans celui du clivage sous flux métallique intense (60). Une interprétation plus complète de ce point particulier nécessitera cependant une étude expérimentale complémentaire.

Avant de conclure ce chapitre, il nous parait intéressant de reconsidérer les résultats concernant les variations du travail de sortie de GaAs {001} selon les différentes reconstructions de la surface, reportés au paragraphe II.4.2. Nous avons vu que ces variations pouvaient atteindre plus de 300 meV d'une structure à l'autre, mais que leur mesure

$$d\phi = d\chi + edV_S$$

ne permettait pas de déterminer les parts respectives de telles variations attribuables à l'affinité électronique χ et à la courbure de bande V_S. Cependant la fixation de la position du niveau de Fermi à la surface du matériau dans la bande interdite *avant* le contact métallique et l'indépendance de la

hauteur de la barrière de Schottky vis à vis des paramètres de surface du semiconducteur, nous amènent à proposer que la variation du travail de sortie soit due essentiellement à celle de *l'affinité électronique*. Cette variation serait alors la conséquence du changement à la fois de la reconstruction et du rapport As/Ga de la surface. Cette supposition devrait dans un avenir assez proche pouvoir être confirmé ou non par les équipes utilisant une technique de photoémission et récemment engagées sur ces problèmes de surfaces GaAs {001} (PETROFF et al., LURE et SEBENNE et al. LPS Paris VI).

IV.2. CONTACTS OHMIQUES

IV.2.1. GENERALITES

Le contact ohmique représente avec le contact redresseur (Schottky) les deux types d'accès électrique aux couches actives de semiconducteurs universellement utilisés.

Comment obtient-on un contact métallique ohmique, puisque nous avons vu que normalement ce contact est de type redresseur ? Lorsque l'interface M-S peut être décrite par le modèle de Schottky précédemment rappelé et où :

$$\phi_B \simeq \phi_M - \chi$$

on peut espérer trouver un métal pour lequel $\phi_M \lesssim \chi$, obtenant ainsi un comportement ohmique idéal ($\phi_B \simeq 0$). Cependant nous avons vu que dans le cas de GaAs, et plus généralement avec les semiconducteurs III-V couramment utilisés, l'interface se comportait selon le modèle de BARDEEN. Dans ce cas la barrière ϕ_B est en général fixée autour de 2/3 de la bande interdite. On peut alors agir en modifiant le mode de transport

des porteurs à l'interface M-S. Dans le cas de la diode Schottky quasi-idéale dont nous avons vu l'exemple au paragraphe précédent, le transport d'électrons (semiconducteur de type n) à l'interface se fait par passage *au dessus* de la barrière de potentiel, par un mécanisme essentiellement thermoionique. Cependant, si l'on peut réduire notablement la "largeur" de cette barrière on peut espérer obtenir un transport d'électrons *à travers* elle par effet tunnel. La largeur de la barrière est déterminée par l'extension de la zone de charge d'espace W, elle-même inversement proportionnelle au taux de dopage du semiconducteur (N_D) :

$$W = \left(\frac{2\varepsilon_S V_S}{qN_D}\right)^{1/2}$$

où ε_S est la constante diélectrique du semiconducteur. Ainsi par le biais d'une zone de surface surdopée on peut favoriser le passage des porteurs par effet tunnel et obtenir ainsi un contact à caractéristique ohmique (Fig. 31).

Pratiquement, sur GaAs de type n, cette zone de surface surdopée est généralement obtenue par diffusion du Ge due au traitement thermique de couches Au, Ge, Ni déposées sur le semiconducteur. Cependant ce type de contact présente, à cause de sa nature alliée, des microstructures de dimensions de l'ordre du micron et plus. De telles microstructures sont difficilement compatibles avec la diminution de la taille des composants observée actuellement et leur intégration grandissante, et limite à terme l'emploi des contacts ohmiques alliés.

IV.2.2. REALISATION DE CONTACTS OHMIQUES MONOCRISTALLINS

Nous avons signalé que la métallurgie des contacts ohmiques alliés de type AuGeNi, généralement utilisés sur GaAs n, conduit à une mauvaise définition latérale (formation de microprécipités) limitant la finesse des opérations de gravure utilisées en technologie. De ce point de vue un contact ohmique

non allié et de surcroît monocristallin, constituerait une avance technologique certaine. Comment espérer obtenir un tel type de contact ? Nous avons vu au paragraphe précédent, qu'à défaut d'obtenir une barrière nulle à la jonction M-S, il fallait pour réaliser un contact ohmique, favoriser un transport tunnel du porteur majoritaire (électrons pour le semiconducteur n) à travers la barrière de potentiel ϕ_B à l'interface. Dans ce cas la résistance R_C du contact peut être considérée comme proportionnelle à $\exp \phi_B/\sqrt{N_D}$. Pour obtenir un contact à faible R_C on peut donc, outre augmenter le dopage du matériau, tenter de diminuer ϕ_B. Ceci sous entend que l'on puisse modifier la répartition des états électroniques à l'interface M-S. Dans l'hypothèse où ces états sont essentiellement caractéristiques de la surface du semiconducteur, on peut essayer de les modifier en agissant sur la surface avant métallisation. Une telle modification ne peut correspondre qu'à des changements importants de la surface, en particulier de son *état de liaison*. Des modifications fondamentales des caractéristiques de surface d'un matériau peuvent être attendues d'un phénomène d'adsorption. L'adsorption d'éléments étrangers à une surface est par exemple connue pour les variations du travail de sortie du matériau qu'elle entraine. De tels phénomènes d'adsorption sont d'ailleurs souvent utilisés de façon pratique pour réduire le travail de sortie du matériau considéré (césiation par exemple). Dans le cas du problème qui nous intéresse ici, nous avons pensé utiliser l'adsorption d'un élément connu pour être un dopant de type n peu profond dans le matériau massif : le soufre. On peut espérer en effet que les niveaux énergétiques induits par cet élément à la surface du matériau resteront assez près du bas de la bande de conduction, créant une bande d'états susceptible de modifier les caractéristiques de la barrière ϕ_B. Nous avons ainsi étudié l'influence de la chimisorption de H_2S sur les propriétés de la surface GaAs {001}. L'étude détaillée du processus d'adsorption est reporté à l'Annexe IV.1, à la fin de ce chapitre. Nous n'en rappelerons ici que les conclusions essentielles :

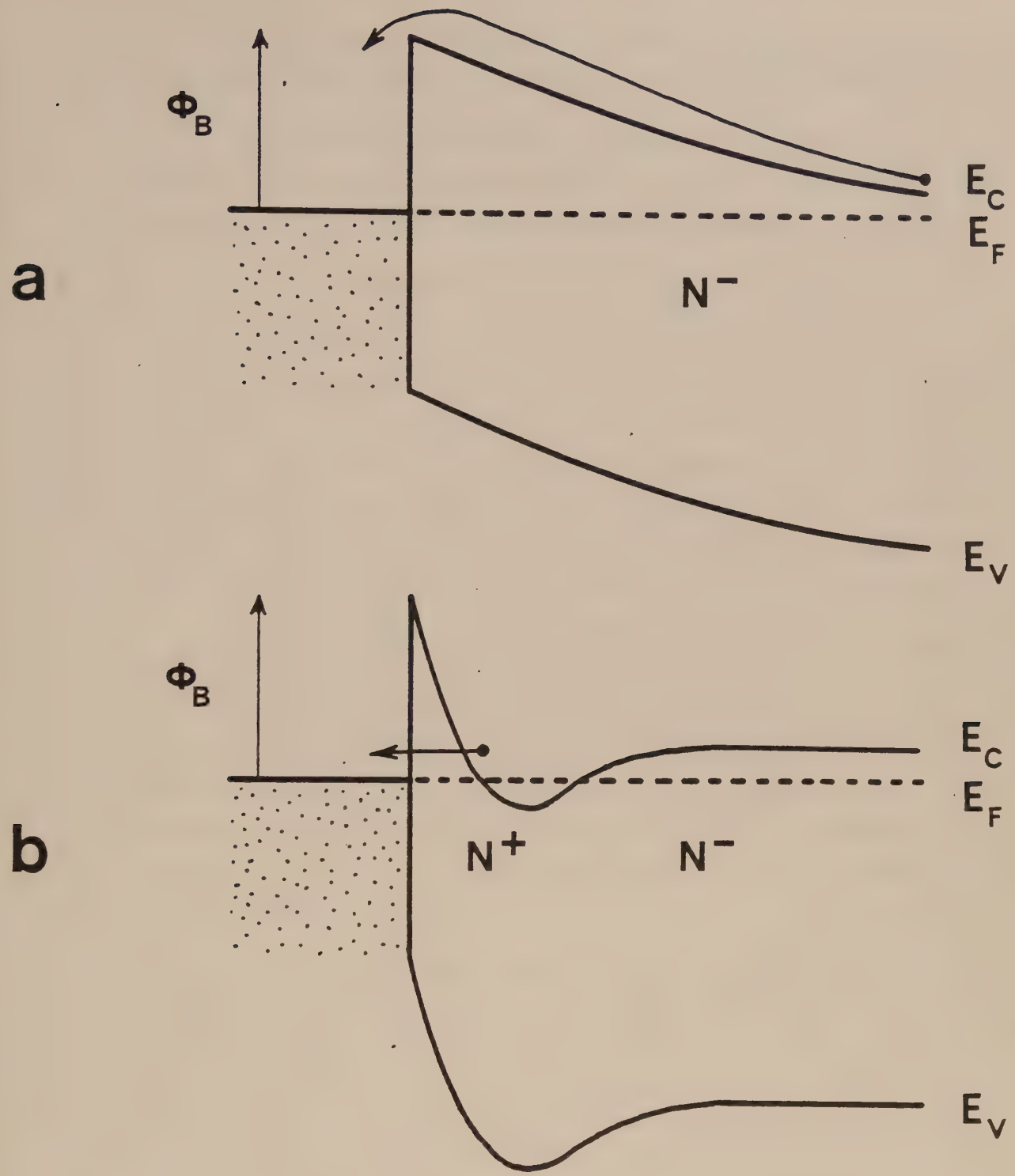


Fig. 31 Effet du dopage du semiconducteur dans la zone de l'interface avec le métal sur le mécanisme de transport électronique : a) dopage faible, passage de l'électron au dessus de la barrière de potentiel; b) dopage élevé, passage de l'électron à travers la barrière de potentiel par effet tunnel.

i) à basse température ($\lesssim$ 50°C) H_2S est adsorbé essentiellement sous forme moléculaire et de façon désordonnée ;

ii) à haute température (50°C < T < 500°C) H_2S est adsorbé de façon *dissociative* et conduit à une structure 2 × 1, quelque soit la reconstruction de la surface initiale ;

iii) la désorption est observée à partir de 500°C.

D'autre part l'adsorption de H_2S, moléculaire ou dissocié, fait disparaitre les pics de pertes observés en SPEEL autour de 20,1 , 10,2 et 8,7 eV et attribués à des transitions faisant intervenir des états électroniques caractéristiques de la surface propre (paragraphe II.4.1). De plus elle induit d'autres transitions qui peuvent être la conséquence de l'apparition de nouveaux pics d'états de surface (Annexe IV.1).

Nous avons réalisé des métallisations à l'aluminium sur des surfaces d'épitaxies GaAs {001} saturées en soufre *in situ* à 400°C (surfaces reconstruites 2 × 1, recouvrement en soufre de l'ordre de la monocouche). Un premier résultat intéressant concerne le fait que l'aluminium est, comme sur la surface propre, en épitaxie avec le semiconducteur. Cependant l'orientation (011) est toujours observée ici pour la couche métallique (paragraphe III.2.1).

Nous avons alors comparé les caractéristiques des diodes réalisées à partir de telles métallisations à celles correspondant à la surface propre (paragraphe IV.1.2). Nous avons, à titre d'exemple, reporté à la figure 32, les caractéristiques I = f(V) typiques d'une surface propre (Fig. 32 a) et d'une surface saturée en soufre (Fig. 32 b). Dans les deux cas l'aluminium est sous forme d'un film monocristallin d'orientation (011) et le dopage de la couche GaAs est de l'ordre de 2×10^{16} cm^{-3}. On peut constater que les caractéristiques I = f(V) sont considérablement modifiées dans le cas de la surface saturée en soufre, en particulier sous polarisation inverse. Bien que la partie linéaire de la caractéristique directe de telles diodes soit faible comparée à celles obtenues sur

des surfaces non traitées, on peut en déduire une barrière à polarisation nulle ϕ_B = 0,38 ± 0,03 V (voir par exemple Fig. 33). Nous avons donc essayé d'appliquer cette faible barrière à la réalisation de contacts ohmiques dans lesquels le film métallique a la même qualité métallurgique que celle correspondant aux diodes Schottky présentées au paragraphe précédent, c'est-à-dire très proche du monocristal. Pour cela nous avons réalisé par EJM des structures du type schématisé à la figure 34 qui correspondent à une couche semiconductrice très dopée (Sn) entre le métal et la couche N^- (couche active). L'approche du contact ohmique se fait donc ici *à la fois* en agissant sur la hauteur de barrière (adsorption de H_2S) et sur l'extension de la zone déplétée à la surface (couche N^+), deux paramètres essentiels pour l'établissement d'un transport tunnel important. Les contacts correspondant à de telles structures sont alors comparés à ceux obtenus en agissant seulement sur le taux de dopage de la couche de surface (interface sans soufre). Les résultats sont comparés au tableau VII. L'élément de comparaison est la résistance spécifique du contact R_C, facteur de mérite des contacts de type ohmique le plus largement utilisé. Cette résistance est mesurée dans notre cas en utilisant la méthode classique de SHOCKLEY (65). On peut remarquer que l'effet de l'abaissement de la barrière est d'autant plus important que la couche N^+ est moins dopée, l'effet thermoionique (passage de l'électron *au dessus* de la barrière) devenant alors plus important (Annexe IV.2).

Comment peut-on tenter d'expliquer l'abaissement de la barrière par adsorption de H_2S ? Plusieurs effets peuvent être considérés :

1) Effet de dopage du soufre (états de volume)

On peut tout d'abord envisager que pendant la phase d'adsorption le soufre diffuse dans la zone de surface du matériau, ce qui a pour conséquence la formation d'une fine couche N^+.

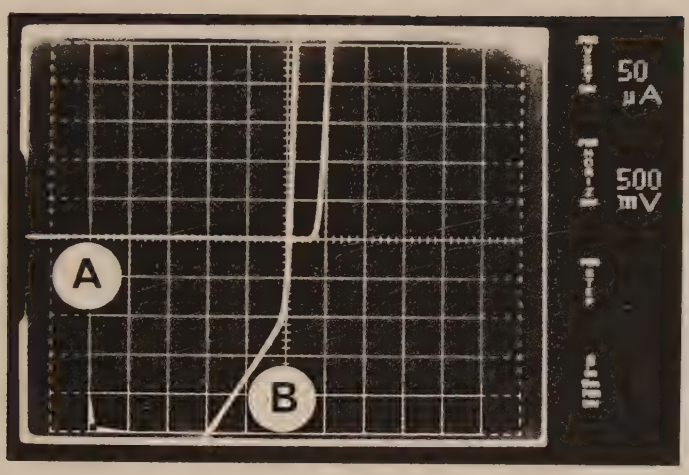


Fig. 32 Caractéristiques I = f (V) : A) interface GaAs {001}/Al (011)
B) interface GaAs {001}/H_2S adsorbé/Al (011).

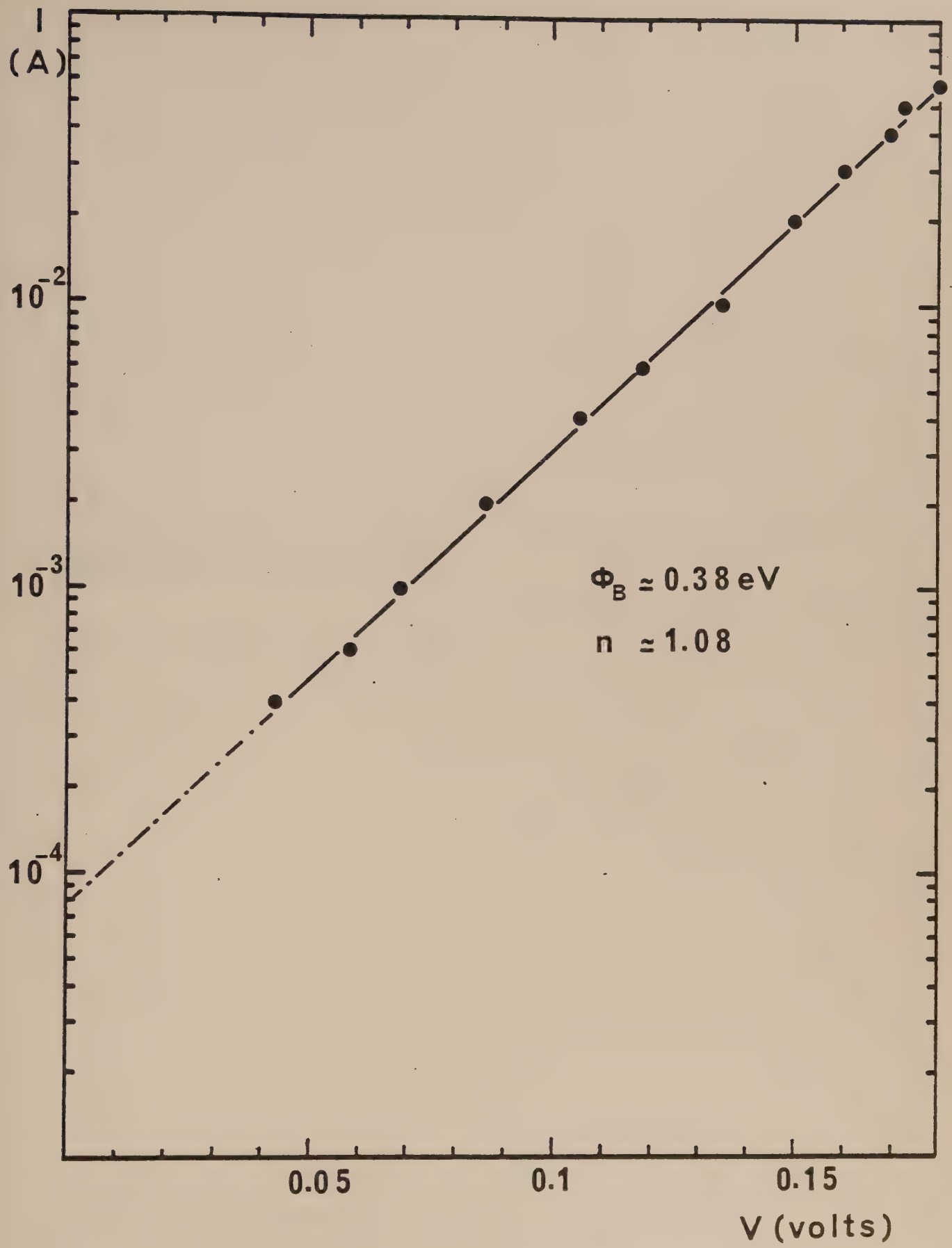


Fig. 33 Caractéristique Log I = f (V) typique d'une diode Al réalisée sur une surface GaAs {001} saturée en soufre.

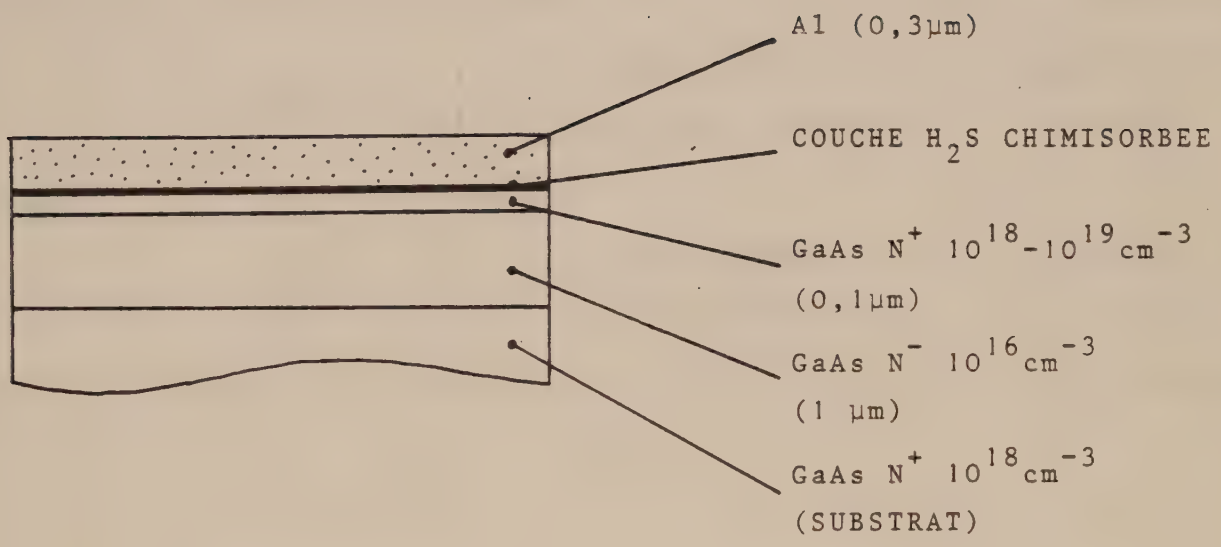


Fig. 34 Structure type de contact ohmique aluminium monocristallin réalisée par EJM.

COUCHE N^- (cm^{-3})	COUCHE N^+ (0.1µm) (cm^{-3})	SURFACE GaAs	R_c (Ω cm^2)
$2-3x10^{16}$	$1x10^{18}$	C(2x8) (PROPRE)	NON OHMIQUE
		2x1 (SATUREE EN H_2S)	$1-3x10^{-4}$
	$2x10^{19}$	C(2x8) (PROPRE)	$5-7x10^{-6}$
		2x1 (SATUREE EN H_2S	$0,7-1,5x10^{-6}$

Tableau VII

Comparaison des valeurs de la
résistance spécifique de contact de
différentes structures (011) Al/{001} GaAs n

Si l'on considère l'effet de la force image (Fig. 35) l'abaissement de la barrière qui en résulte est donné par (66) :

$$\Delta\phi_B = \left(\frac{q\mathcal{E}_{max}}{4\pi\varepsilon_o\varepsilon_d}\right)^{1/2}$$

avec $\mathcal{E}_{max} = \left(\frac{2qN_D}{\varepsilon_o\varepsilon_s}\right)^{1/2}\left(V_d - \frac{kT}{q}\right)^{1/2}$

et $V_d = \phi_B - V - \zeta$

$\zeta = (E_C - E_F)_V$

on a $\Delta\phi_B = \left(\frac{q^3N_D}{8\pi^2\varepsilon_d^2\varepsilon_s\varepsilon_o^3}(V_d - V - \zeta - \frac{kT}{q})\right)^{1/4}$

Si l'on prend les valeurs $\varepsilon_s = 12,5$ et $\varepsilon_d = 11,0$ (67), $\phi_B = 0,8$ et $V = 0$, une application numérique fait correspondre un dopage $N_D \simeq 10^{21}$ cm^{-3} à un abaissement de barrière de 0,4 eV.

Il est difficile de retenir un tel mécanisme pour les raisons suivantes :

i) la limite de solubilité du soufre dans GaAs est connue pour être de l'ordre de 5×10^{18} cm^{-3}. Même si l'on admet que cette limite de solubilité puisse être beaucoup plus élevée dans une zone très superficielle du solide (de l'ordre de 1 à 2 fois le paramètre cristallin), une telle couche est en déplétion et ne peut donc expliquer le changement considérable observé sur la caractéristique inverse des diodes lorsque la surface est traitée par H_2S (voir par exemple référence 68) ;

ii) un traitement thermique jusqu'à 450°C ne change pas de façon significative les caractéristiques I = f(V) d'une diode du type de celle représentée en b à la figure 32, alors que la concentration du soufre dans la zone de surface devrait diminuer si la diffusion est un paramètre important.

On peut considérer alors que la zone diffusée est moins dopée, mais s'étend plus profondément à l'intérieur du solide. Dans ces conditions l'abaissement dû à la force image est plus faible.

D'autre part il faut remarquer que lorsque le dopage N_D augmente la largeur de la zone de déplétion W, et donc de la barrière, diminue plus rapidement ($W\alpha N_D^{-1/2}$) que l'effet de la force image ne croît ($\Delta\phi \alpha N^{1/4}$). En conséquence, lorsque le dopage augmente la conduction devient dominée par l'effet tunnel à travers la zone de déplétion réduite, plutôt que par effet thermoionique au dessus de la barrière (69). L'effet thermoionique assisté par effet tunnel correspondant à une zone de dopage compris entre 10^{18} cm^{-3} et 10^{19} cm^{-3} permettrait de rendre compte de la dégradation de la caractéristique inverse observée (69). Cependant si l'on admet l'existence d'une telle couche dopée après adsorption de soufre, il n'est guère possible d'expliquer l'influence de la couche N^+ intentionnellement dopée sur la résistance de contact R_C. En effet nous avons montré que si le contact réalisé sur une couche de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} est redresseur, il devient ohmique lorsqu'une couche 10^{18} cm^{-3} est réalisée à l'interface et que R_C est encore diminué si le dopage de cette couche est porté à 10^{19} cm^{-3} (tableau VII).

2) Effets d'états de surface induits par le soufre adsorbé

Une approche différente consiste à considérer un effet de surface du soufre, comme nous l'avons proposé *a priori*. On peut penser ainsi que le soufre induit des états de surface à 0,3 - 0,4 eV du bas de la bande de conduction du semiconducteur, le niveau de Fermi du métal pouvant rester fixé à 0,8 eV par rapport à la bande de conduction par un pic de densité d'états plus important (Fig. 36). Il peut exister alors un effet de type tunnel résonant entre états de la bande de conduction du semiconducteur et états de surface. Dans de telles conditions le transport de l'électron serait

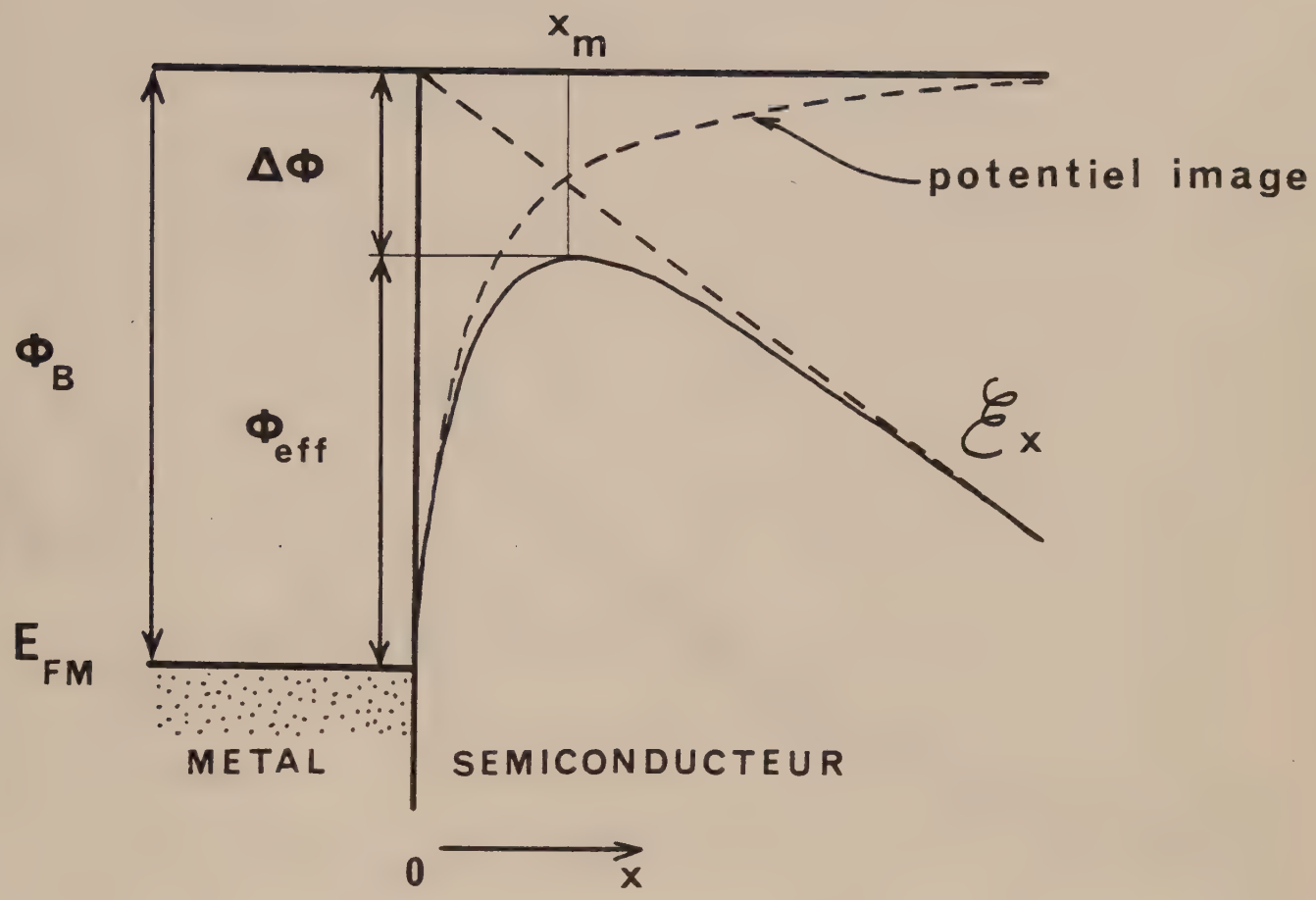


Fig. 35 Abaissement de la barrière à l'interface M-S par la force image.

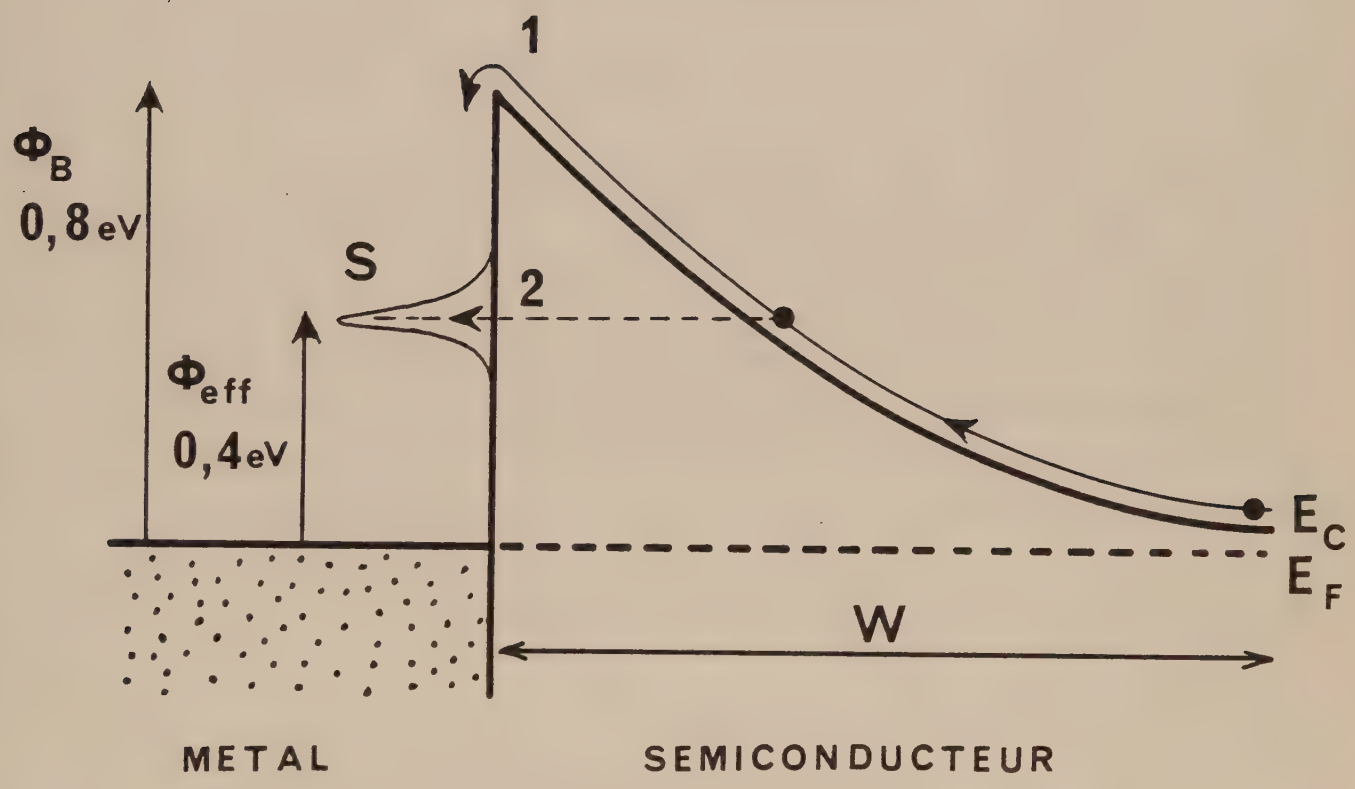


Fig. 36 Abaissement de la barrière vue par les électrons à l'interface M-S par adsorption de soufre : 1 mécanisme de transport électronique par passage au dessus de la barrière de Schottky ϕ_B; 2 mécanisme de transport par effet tunnel entre la bande de conduction du semiconducteur et des états électroniques dus au soufre adsorbé en surface.

réalisé par effet thermoionique assisté par effet tunnel avec une barrière apparente de l'ordre de 0,4 eV, plutôt que par effet thermoionique pur au dessus de la barrière à 0,8 eV (Fig. 36).

IV.3. STRUCTURES GaAs/METAL/GaAs

IV.3.1. GENERALITES

Pourquoi de telles structures ? Il est bien connu que dans les dispositifs utilisés en hyperfréquence tels que les transistors à effet de champ (TEC) les performances sont directement liées aux dimensions géométriques de la structure active. En particulier l'amplification à haute fréquence d'un dispositif TEC est liée au temps nécessaire pour changer la charge du canal, en réponse à la tension appliquée à la grille Schottky du dispositif. Ce temps est directement relié au temps de transit (70) :

$$\tau = \frac{3}{2}\left(\frac{L}{\mu U}\right)$$

ou L est la longueur de la grille

μ est la mobilité des électrons et

$$U = \frac{qN_D a^2}{2\varepsilon_o \varepsilon_s}$$

a étant l'épaisseur de la couche active et

ε_s la constante diélectrique du matériau

De ce point de vue la technologie classique "planar" utilisée pour la réalisation des TEC (Fig. 37 a) est limitée par une longueur de grille qui est difficilement obtenue inférieure à 0,2 µm. D'où l'idée d'utiliser une technologie dite verticale à grille enterrée, ou "transistor à base perméable"

(Fig. 37 b) proposée par le MIT (71) et également en cours d'étude dans notre laboratoire. Dans ce type de structure la longueur de la grille L peut être facilement inférieure à 500 Å. D'autre part, pour des distances aussi faible on peut espérer dans la zone de commande (définie par la grille) un régime de transport particulier de l'électron, dit régime balistique, où sa vitesse est nettement supérieure à la vitesse du régime stationnaire généralement observée (lorsque L > 0,1 m). Dans ce cas le temps de transit de l'électron sous la grille serait extrèmement réduit et l'on pourrait ainsi accroître la fréquence de coupure du dispositif jusqu'à plusieurs centaines de GHz (cette fréquence reste inférieure à 50 GHz en technologie conventionnelle), (71).

La difficulté essentielle rencontrée dans la réalisation d'une structure du type de celle représentée à la figure 37 b, est l'épitaxie du semiconducteur *au dessus* de zones métalliques. Nous avons donc testé la possibilité de faire croître épitaxialement GaAs sur une couche métallique dans le cas le plus favorable ou le métal est lui-même en épitaxie avec le semiconducteur sous-jacent. Ces expériences préliminaires ont été limitées à l'épitaxie de GaAs sur Al et Ag, métaux dont nous avons étudié précédemment la croissance en film monocristallin sur GaAs.

IV.3.2. REALISATION DE STRUCTURES GaAs/Ag/GaAs et GaAs/Al/GaAs

Dans la réalisation de telles structures en vue de l'application précédente deux points essentiels doivent être considérés :

i) le semiconducteur déposé sur le métal doit conserver une qualité suffisante pour ne pas augmenter considérablement les résistances d'accès à la zone active du dispositif ;

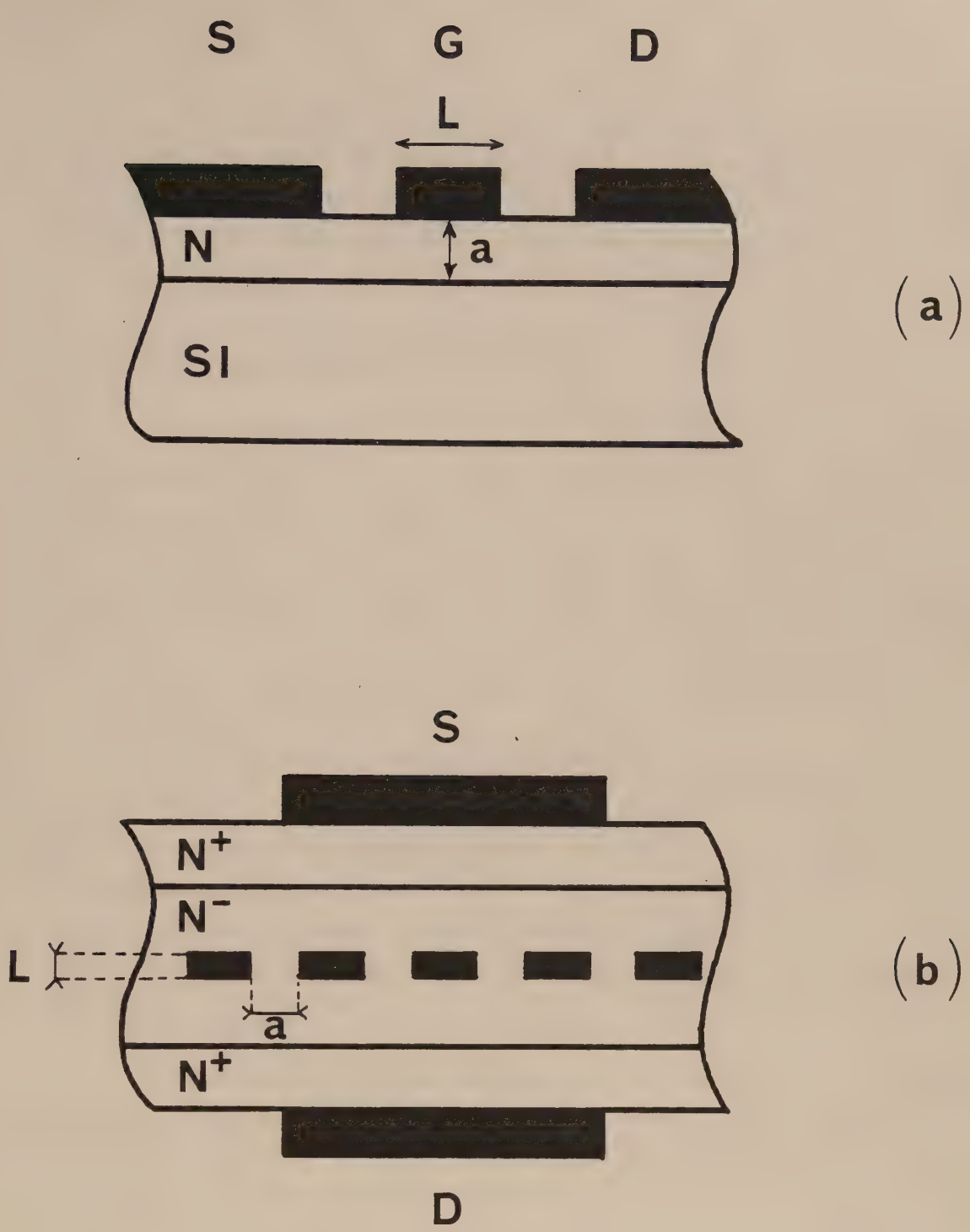


Fig. 37 Transistor à effet de champ (schématique)
a) configuration plane
b) configuration verticale à grille enterrée.

ii) durant la croissance de la couche semiconductrice, le métal ne doit pas être soumis à de trop hautes températures ($\geq$ 500°C) qui dégraderaient sévèrement les caractéristiques Schottky du contact, empêchant une commande efficace de la zone active.

A) Structure du type GaAs/Ag/GaAs

Sur un film monocristallin d'argent en épitaxie avec une couche GaAs sous-jacente, deux techniques ont été utilisées pour épitaxier GaAs :

i) dépôt à froid ($T \leq 100°C$) et recuit ultérieur à 450°C de la couche polycristalline ou amorphe ainsi réalisée ;

ii) dépôt à une température de 450 à 500°C.

Par ces deux techniques, il n'a pas été possible d'obtenir une croissance épitaxiale de GaAs. La réflectivité et l'aspect macroscopique général des couches obtenues sont très différents des couches GaAs en homoépitaxie (rugosité très importante). L'examen au microscope électronique à balayage fait apparaitre une structure en grains de la couche GaAs mais également la formation d'aiguilles (Fig. 38).

D'autre part, des effets de diffusion de l'argent à travers le GaAs déposé ont été observés. Considérons par exemple la structure schématisée à la figure 39 a, où $\simeq$ 500 Å de GaAs ont été déposés à froid sur un film Ag (011) (épaisseur 0,3 µm). L'examen en spectroscopie Auger et l'absence d'image de diffraction électronique amènent aux deux conclusions suivantes :

i) la couche déposée ne contient que les éléments Ga et As ;

ii) la couche est amorphe ou polycristalline.

Par contre après seulement dix minutes de recuit à 450°C, le spectre Auger de l'argent réapparait (le doublet

$M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ est cependant déplacé vers les basses énergies). De plus on observe alors un diagramme de diffraction d'électrons lents *identique* à celui donné par la couche monocristalline Ag servant de support à la couche GaAs. En particulier, on retrouve la reconstruction caractéristique C(4 × 4). Ainsi le traitement thermique appliqué à la structure a été suffisant pour transporter l'équivalent de plusieurs plans métalliques *à travers* les 500 Å de GaAs, tout en leur permettant une configuration monocristalline identique à celle de la couche métallique d'origine (Fig. 39 b). Ce type de résultat sur la diffusion du métal dans le semiconducteur vient ainsi compléter ceux obtenus dans l'étude de la diffusion des éléments du semiconducteur à travers la couche métallique (paragraphe III.6.2).

B) Structure du type GaAs/Al/GaAs

Lorsque le dépôt de GaAs est réalisé à une température de 450°C à 550°C sur un film Al monocristallin lui-même épitaxié sur GaAs, la couche obtenue est monocristalline et d'orientation {001}. Cependant la qualité cristallographique de tels dépôts parait limitée. En effet en diffraction d'électrons lents le diagramme GaAs {001} apparait sans surstructure et avec un fond continu intense. L'examen au microscope électronique à balayage fait d'autre part souvent apparaitre un aspect mosaïque de la couche GaAs ainsi épitaxiée (Fig. 40 b) très probablement lié à l'existence de zones de tension maximum entre métal et semiconducteur dues à la différence importante de leurs coefficients de dilatation ($\alpha_{Al} = 23,6 \times 10^{-6}$ et $\alpha_{GaAs} = 5,9 \times 10^{-6}$). Dans certains cas, en particulier autour de défauts macroscopiques, on a pu ainsi observer un déchirement de la couche GaAs donnant un aspect craquelé à la surface (Fig. 40 c et d). Un tel effet montre bien l'importance considérable de la dilatation dans les structures semiconducteur/métal/semiconducteur.

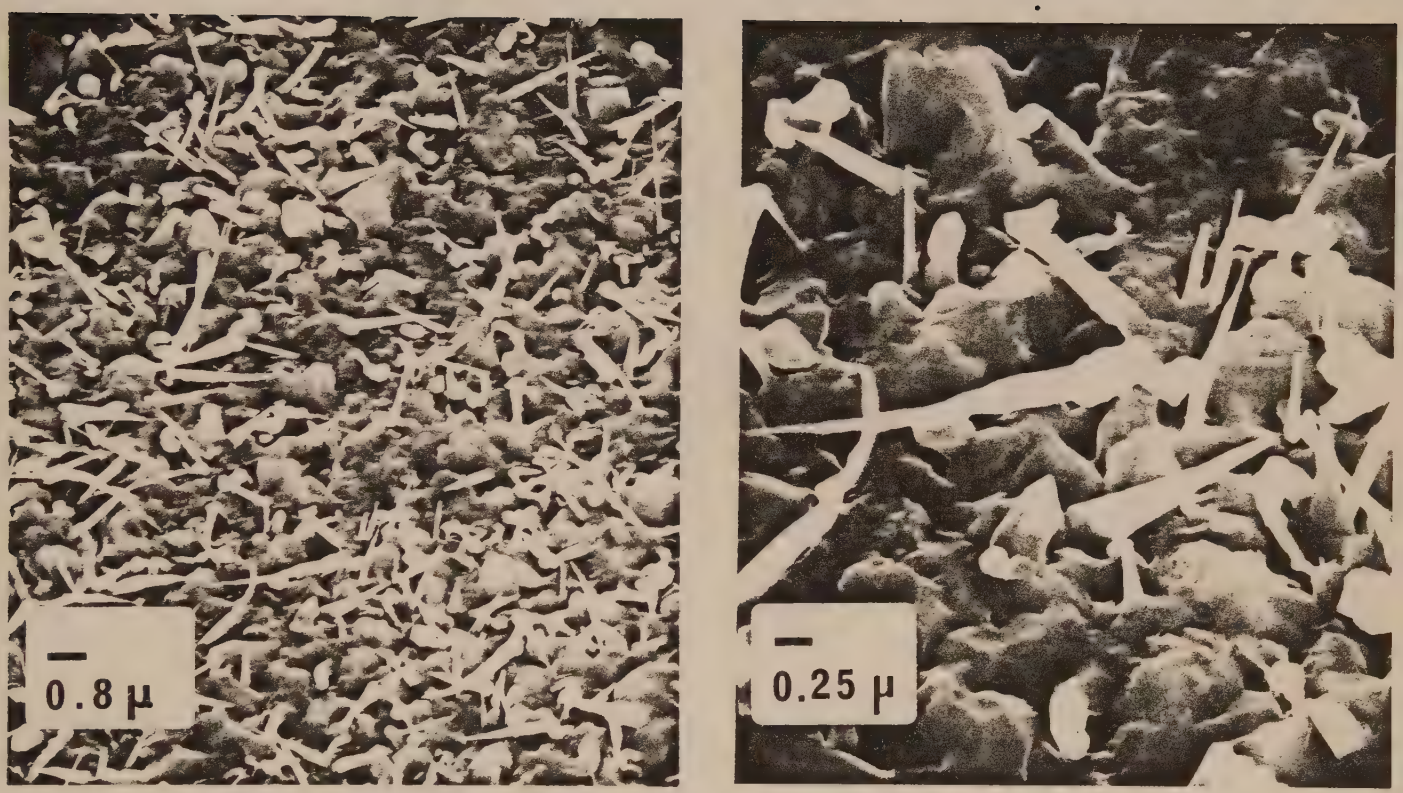


Fig. 38 Clichés au MEB d'une structure GaAs 1µm/Ag 0,3µm/GaAs 0,6µm (voir texte).

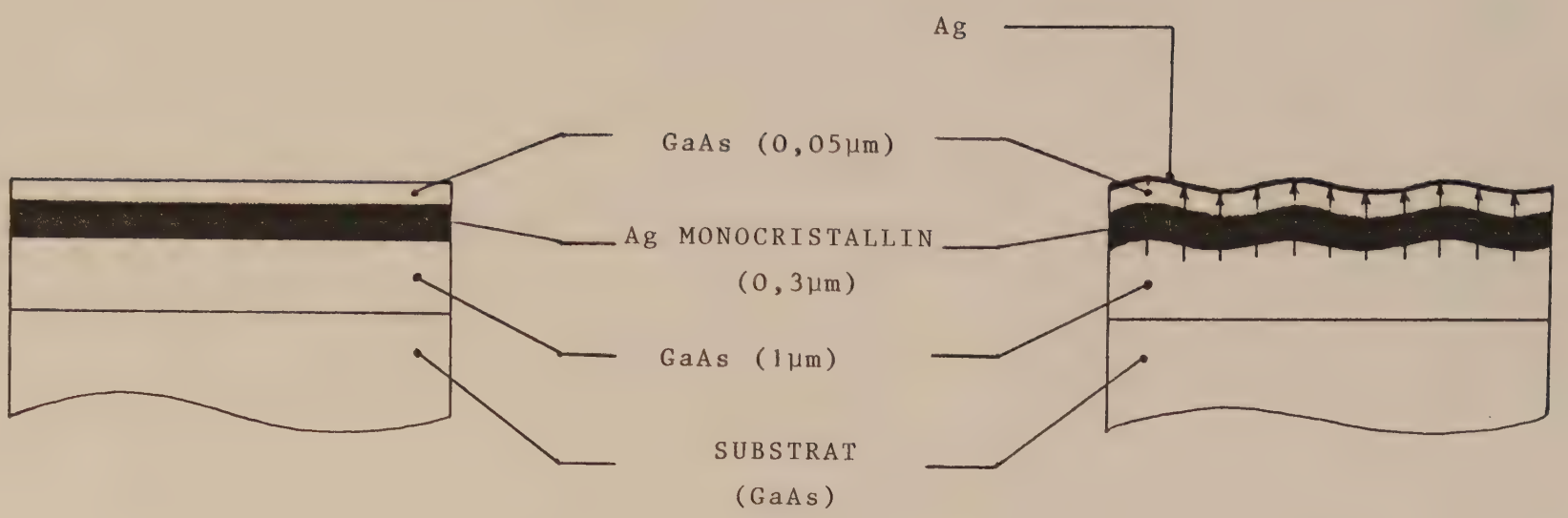
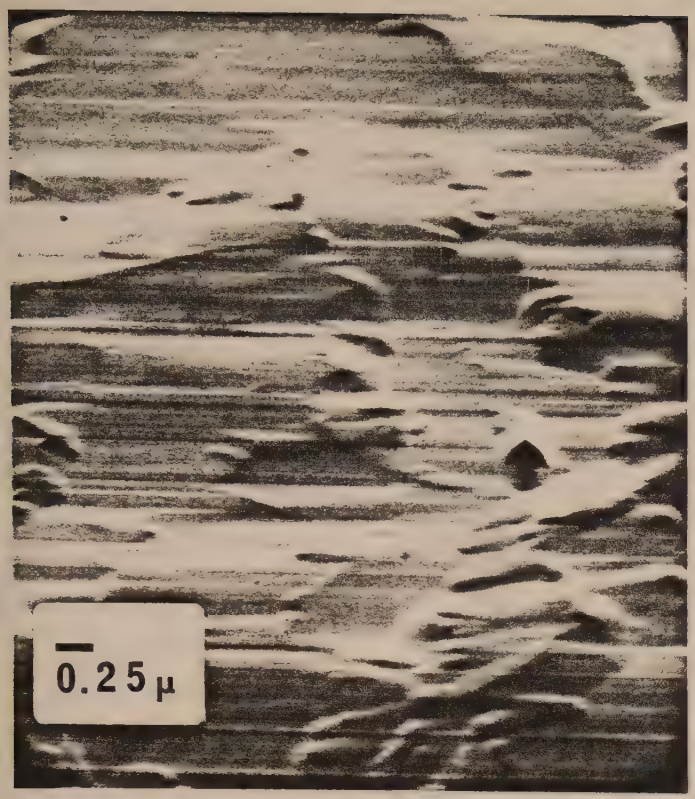


Fig. 39 Effet du traitement thermique sur une structure GaAs/Ag/GaAs (schématique)

L'examen microscopique montre de plus, que même pour des surfaces d'aspect macroscopique satisfaisant la rugosité reste importante et qu'il existe toujours une anisotropie par rapport aux axes <1̄10> GaAs (Fig. 40 a).

La diffusion de l'aluminium dans la couche GaAs a été testée dans une structure du même type que celle reportée précédemment dans le cas de l'argent (Fig. 41). Pour faire apparaitre l'image de diffraction électronique de l'aluminium (001) il est nécessaire ici de recuire la structure 45 minutes à 450°C. Le spectre Auger indique alors la présence simultanée des pics Ga, As et Al (ce dernier très modifié). Cette différence de comportement entre les deux types de structures semblerait indiquer que l'aluminium diffuse moins facilement dans GaAs que l'argent (cf. paragraphe III.6). Cependant il peut s'agir simplement d'un effet de sensibilité Auger différente pour les deux métaux considérés.



a

b

c

d

Fig. 40 Clichés au MEB de structures GaAs/Al/GaAs (voir texte) : a et b) GaAs 0,3µ/Al 0,4µ/GaAs 1,5µ; c et d) GaAs 1µ/Al 0,4µ/GaAs 0,35µ

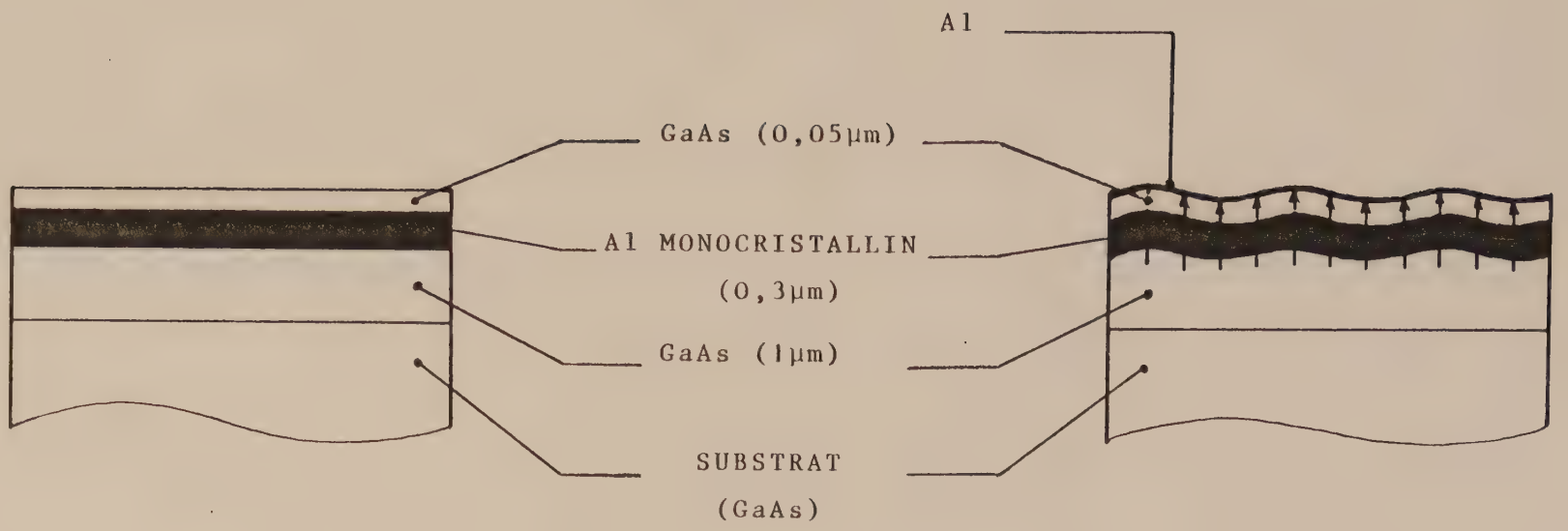


Fig. 41 Effet du traitement thermique sur une structure GaAs/Al/GaAs (schématique)

CONCLUSION

La mise au point et le développement de la technique d'épitaxie par jets moléculaires (EJM) nous a amené à concevoir des systèmes ultra-vide spécifiques de cette méthode d'évaporation complexe. L'amélioration progressive de ces systèmes s'est traduite par une augmentation importante de la qualité des couches épitaxiales réalisées. De ce long travail résultent des critères de conception généraux en vue de la réalisation de tels systèmes. Le premier point important nous semble de séparer dans la mesure du possible la partie *dépôt épitaxique* de celle concernant les *micro-fours* correspondant à l'évaporation des produits sources. Ainsi sur les systèmes réalisés au laboratoire, l'utilisation d'un *pompage de type différentiel* sur la partie cellules d'évaporation, évitant le transit des produits de dégazage des micro-fours par la zone de dépôt et complémentaire du pompage principal correspondant à cette zone, est apparue particulièrement efficace. A ce propos une dualité *pompe cryogénique, à hélium liquide* (zone de dépôt), *pompe ionique/sublimateur de titane* (zone des cellules d'évaporation) s'est avérée extrêmement intéressante. La généralisation d'*enveloppes à circulation d'azote liquide* autour des cellules d'évaporation aussi bien que dans la zone de dépôt, est également apparue comme très bénéfique au niveau des espèces gazeuses résiduelles (H_2O en particulier). D'autre part il est apparu nécessaire d'équiper les systèmes EJM de *sas d'introduction rapide* des échantillons, dans le double but d'augmenter la fréquence des dépôts et d'améliorer leur qualité.

La conception et la réalisation des cellules d'évaporation et du micro-four échantillon ont également considérablement évolués au cours de ce travail. Il ressort de cette évolution la nécessité d'utiliser des matériaux spéciaux tels que *tantale* (écrans thermiques et éléments chauffants), *molybdène* (support échantillon), *corindon* (éléments isolants) et *nitrure de bore* (creusets d'évaporation). Outre l'utilisation de tels matériaux, il est également apparu particulièrement important de soigner la *phase de dégazage* des creusets et des différents micro-fours,

car elle conditionne en grande partie la qualité des épitaxies réalisées.

Dans un système EJM réalisé selon ces critères, l'installation complémentaire d'appareillages de caractérisation correctement protégés des produits d'évaporation tels que diffracteur d'électrons lents, spectromètre Auger et sonde de Kelvin, nous a permis d'étudier *in situ* les épitaxies réalisées. L'étude a été particulièrement centrée sur la surface GaAs {001} libre et en interaction avec un métal. Deux caractéristiques essentielles de la surface GaAs {001} ressortent de cette étude : son caractère instable, qui se traduit par des phénomènes de *reconstruction* variés, et son large domaine de composition, qui fait apparaitre une *stoechiométrie de surface* pouvant être très différente de la stoechiométrie du matériau en volume. Ce nouveau concept de stoechiométrie de surface est apparu d'une importance primordiale. Les variations de la reconstruction de surface observées ont pu en particulier être associées à une évolution de la composition dans la zone de surface. Ainsi si l'on considère par exemple le recouvrement en arsenic de la surface, θ_{As}, comme paramètre de composition, *neuf reconstructions différentes* peuvent être observées dans le domaine de composition défini par les limites $\theta_{As} \simeq 1$ et $\theta_{As} \simeq 0$. Une caractéristique générale des reconstructions observées est l'apparition de grandes mailles, multiples de la maille 1 × 1 initiale (C(2 × 8), C(4 × 4)...). Le grand nombre d'atomes impliqués dans la formation de telles mailles, la grande variété des reconstructions observées, mais aussi le domaine de composition relativement étendu où chacune d'elles peut être stable, rendent extrêmement difficile la détermination des structures de surface correspondantes qui n'est ainsi guère envisageable actuellement.

D'autre part, la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons lents (SPEEL) a montré que les transitions interbandes faisant intervenir des *états électroniques de surface* étaient également très sensibles à la stoechiométrie de surface.

Des mesures de différence de potentiel de contact (DPC) effectuées par la méthode de KELVIN-ZISMAN font par contre apparaitre ce paramètre comme jouant un rôle beaucoup moins clair dans la détermination du travail de sortie des électrons. Il semble que dans ce cas la reconstruction de la surface joue en fait un rôle important. Ainsi la plus grande variation du travail de sortie (300 meV) est observée lors de la transition entre les reconstructions 1 × 6 et C(2 × 8), pourtant très voisines au niveau de la stoechiométrie de surface. Remarquons que la reconstruction C(2 × 8), qui est celle apparaissant à l'interface de croissance dans les conditions généralement utilisées, correspond en fait à un *maximum* très marqué du travail de sortie. Par contre, le travail de sortie n'est guère sensible au dopage du matériau (n,p) ce qui est la marque d'une densité importante d'*états électroniques de surface* dans la bande interdite.

L'interaction de la surface GaAs {001} et d'un métal a été étudiée dans les conditions de l'épitaxie par jets moléculaires (ultra-vide). Dans ces conditions nous avons montré que des métaux aussi différents que l'aluminium et l'argent peuvent être obtenus en *films monocristallins* sur des surfaces GaAs {001} propres et ordonnées (surfaces reconstruites). Ces métaux apparaissent sous des orientations (011) ou (001) avec des relations épitaxiales différentes qui, sauf dans le cas particulier (001) Al // {001} GaAs, correspondent à un désaccord paramétrique assez considérable. Il semble ainsi que le désaccord de réseau ne soit pas le seul critère à considérer dans la croissance épitaxiale des métaux sur GaAs. Dans le cas de l'aluminium, il est certain par exemple que la *réactivité chimique* favorisant la formation de *liaisons covalentes* Al - As joue un rôle important, qui devient d'ailleurs probablement prépondérant à haute température. Dans le cas de l'argent, beaucoup moins réactif, il semble par contre que l'ordonnancement parallèle des directions denses du métal (<110>) et du semiconducteur (<110>) ait un rôle essentiel dans l'établissement de la relation épitaxiale (*liaisons de type métallique*).

La diffusion à l'interface substrat (GaAs)/couche métallique est également un paramètre essentiel à considérer dans la croissance de structures métal/semiconducteur. Nous avons en particulier observé que la diffusion du *gallium* dans la couche métallique est importante pour des températures relativement modérées (400 - 450°C) et devient un phénomène prépondérant pour des températures excédant 500°C (formation d'alliages polycristallins).

Le mode de croissance de la couche métallique n'a pu être étudié en détail dans le cas de l'aluminium, par suite de sa grande réactivité vis à vis des espèces oxygénées résiduelles du système ultra-vide (même pour des pressions inférieures à 5×10^{-10} Torr), exaltée par le bombardement électronique inhérent aux méthodes d'études utilisées. Par contre dans le cas de l'argent, spectroscopie Auger, pertes d'énergie d'électrons lents et analyse de la forme du doublet Auger $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$, ont montré que la croissance peut être de type *bidimensionnel* à basse température lorsque les effets du vide résiduel sont minimisés ($P < 5 \times 10^{-10}$ Torr, vitesse de croissance ≥ 1 Å s^{-1}), alors qu'elle est nettement *tridimensionnelle* lorsque la température est supérieure à 200 - 300°C. L'examen direct par microscopie électronique à balayage a confirmé l'effet très important de la température sur la croissance du film métallique pour les deux métaux étudiés (Al, Ag). D'autre part, une étude topographique sous rayonnement synchrotron a montré que l'anisotropie de la surface GaAs selon les axes <110> continuait à jouer un rôle important même après plusieurs microns de métal déposé.

En application des résultats précédents, nous avons réalisé des diodes Schottky sur des films Al *monocristallins*. Une étude systématique de la hauteur de barrière a montré qu'elle ne dépendait ni de l'*orientation* du métal (et donc de son *travail de sortie*), ni des paramètres de surface du semiconducteur (*stoechiométrie/reconstruction*). De plus une étude par spectroscopie de capacité Schottky a permis de conclure que la

distribution et la *densité* des états d'interface à la jonction Al/GaAs {001} n'étaient également que très peu sensibles aux différences de stoechiométrie, de la surface saturée en arsenic à celle correspondant à une déplétion d'arsenic sur plusieurs couches atomiques. La hauteur de barrière effective à l'interface Al/GaAs a pu être cependant considérablement diminuée (de 0,8 eV à 0,4 eV) par *adsorption de* H_2S. Cette propriété a été utilisée pour réaliser, et ceci pour la première fois, des *contacts ohmiques non-alliés monocristallins* Al/GaAs n qui présentent des résistances spécifiques de contact de l'ordre de 10^{-6} Ω cm^2.

Enfin des structures de type semiconducteur/métal/semiconducteur ont été réalisées en vue de l'application au *transistor à base perméable*. Dans le cas de structures GaAs/Al/GaAs, une épitaxie du semiconducteur *sur le métal* a pu être obtenue. La qualité cristallographique de la couche GaAs en épitaxie avec le métal est cependant limitée par les effets thermiques dus à la grande différence des coefficients de dilatation entre Al et GaAs (facteur 4).

Sur beaucoup de points le travail présenté doit être considéré comme un premier défrichage des problèmes complexes qui sont posés. Il est certain en particulier que l'étude de la surface libre GaAs {001} devra être poursuivie en utilisant d'autres approches expérimentales telle que l'utilisation de techniques de photoémission. Il faudra par exemple étudier plus en détail les propriétés liées à l'anisotropie de la surface selon les axes <110> qui jouent probablement un rôle important dans tous les phénomènes d'interfaces semiconducteur/métal ou même semiconducteur/semiconducteur. D'autre part dans le cas des structures métal/semiconducteur, l'étude par photoémission ou mesures de différence de potentiel de contact (DPC) de l'influence des premiers atomes métalliques déposés devrait permettre une meilleure compréhension du phénomène général de fixation de la barrière de Schottky. De même une étude des phénomènes d'adsorption relatifs à des éléments d'électronégativité variée

pourrait déboucher sur des applications intéressantes comme nous l'avons montré dans le cas du soufre. La faisabilité de structures épitaxiques semiconducteur/métal/semiconducteur a également été démontrée ici. Cependant l'amélioration des structures ainsi obtenues nécessite certainement une optimisation du couple métal/semiconducteur utilisé, en particulier vis à vis des coefficients de dilatation thermique. C'est là encore une suite souhaitable du présent travail.

PUBLICATIONS ET BREVETS

RELATIFS AU TRAVAIL DE THESE

PUBLICATIONS

*Le symbole * indique que la publication est jointe intégralement en annexe d'un des différents chapitres de la thèse.*

1 - * (chapitre I) Epitaxie par jets moléculaires, J. MASSIES, P. ETIENNE et N.T. LINH, Rev. Tech. Thomson-CSF 8, 5(1976).

2 - Caractérisation de surfaces GaAs {001} obtenues sous différentes stoechiométries par la technique d'épitaxie par jets moléculaires, J. MASSIES, P. ETIENNE et N.T. LINH, 3ème Colloque International Physique et Chimie des Surfaces Solides, Grenoble, juin 1977, Le Vide S 185, 150(1977).

3 - Applications of Molecular Beam Epitaxy to the Study of surface properties of III-V compounds, J. MASSIES, P. DEVOLDERE, P. ETIENNE et N.T. LINH, Comptes Rendus du 7th International Vacuum Congress and 3rd International Conference on Solid Surfaces, Vienne, p. 639, (septembre 1977).

4 - * (chapitre I) Un système de jets moléculaires asservis à un spectromètre de masse quadripolaire, P. ETIENNE, J. MASSIES et N.T. LINH, J. Phys. E Scientif. Inst. 10, 1153 (1977).

5 - Silver contact on GaAs {001} and InP {001}, J. MASSIES, P. DEVOLDERE et N.T. LINH, 5th Annual Conference on Physics of Compound Semiconductor Interfaces (PCSI), Los Angeles, janvier 1978, J. Vac. Sci. Technol. 15, 1353(1978).

6 - The interaction of silver and aluminium on gallium arsenide {001} surfaces : a study by MBE and associated techniques, J. MASSIES, P. ETIENNE et N.T. LINH, First European Conference on Surface Science (ECOSS), Amsterdam, juin 1978; Surface Sci. 80, 550 (1979).

7 - * (chapitre II) Work function measurements on MBE GaAs {001} layers, J. MASSIES, P. DEVOLDERE et N.T. LINH, 6th Annual Conference on the Physics of Compound Semiconductor Interfaces (PCSI), Asilomar, janvier 1979, J. Vac. Sci. Technol. 16, 1244(1979).

8 - New results in the study of the Aluminium epitaxial growth on gallium arsenide {001}, J. MASSIES, J. CHAPLART et N.T. LINH, Solid State Commun. 32, 707(1979).

9 - * (chapitre II) Stoichiometry effects on surface properties of GaAs {001} grown in situ by MBE, J. MASSIES, P. ETIENNE, F. DEZALY et N.T. LINH, Physics of Semiconductor Surfaces and Interfaces, Paris, novembre 1979, Surface Sci. 99, 121(1980).

10 - * (chapitre IV) Effects of H_2S adsorption on surface properties of GaAs {001} grown in situ by MBE, J. MASSIES, F. DEZALY et N.T. LINH, 7th Annual Conference on Physics of Compound Semiconductor Interfaces (PCSI), Estes Park, janvier 1980, J. Vac. Sci. Technol. 17, 1134 (1980).

11 - Contact métal-semiconducteur : recents développements de l'étude concernant l'arséniure de gallium, J. MASSIES, J. CHAPLART et N.T. LINH, Rev. Techn. Thomson-CSF 12, 281(1980).

12 - * (chapitre IV) Monocrystalline aluminium ohmic contact to n GaAs by H_2S adsorption, J. MASSIES, J. CHAPLART, M. LAVIRON et N.T. LINH, Appl. Phys. Lett. 38, 693(1981).

13 - Epitaxial relationships between Al, Ag and GaAs {001} surfaces, J. MASSIES et N.T. LINH, Surface Sci. 114, 147 (1982).

14 - * (chapitre III) On the growth of silver on GaAs {001} surfaces, J. MASSIES et N.T. LINH, J. Crystal Growth 56, 25(1982).

15 - The growth of silver on GaAs {001} : epitaxial relationships, mode of growth and interfacial diffusion, J. MASSIES, P. DELESCLUSE, P. ETIENNE et N.T. LINH, 5th International Thin Films Congress (ITFC) Herzlia, septembre 1981, Thin Solid Films, en cours de parution (1982).

16 - * (chapitre III) $AgM_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ Auger lineshape variation during the epitaxial growth of Ag onto GaAs {001}, J. MASSIES et N.T. LINH, J. de Physique à paraitre (Juin 82).

17 - * (chapitre III) Characterization of MBE grown silver layers on {001} GaAs surfaces by synchrotron radiation plane wave techniques, M. SAUVAGE et J. MASSIES, soumis au J. of Crystal Growth.

BREVETS

1 - Système de régulation de flux moléculaires et son application aux techniques de co-évaporation,
P. ETIENNE, J. MASSIES et N.T. LINH,
Brevet n° 76 33 471 (1976)
Référence Thomson-CSF n° 4494 X922LCR.

2 - Procédé de réalisation d'un contact métal-semiconducteur à barrière de potentiel de hauteur déterminée et composant semiconducteur comportant au moins un contact obtenu par ce procédé,
N.T. LINH et J. MASSIES,
Brevet n° 77 39 609 (1977),
Référence Thomson-CSF n° 4733 C1076 LCR.

3 - Procédé pour obtenir un vide poussé dans l'enceinte d'un réacteur d'épitaxie par jets moléculaires et réacteur mettant en oeuvre ce procédé,
M.A.DI FORTE-POISSON, J. MASSIES, J.P. DUCHEMIN et N.T. LINH,
Brevet n° 81 16 115 (1981),
Référence Thomson-CSF n° 51 729 C1490 LCR.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

ARTICLES DE REVUE SUR L'EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES

A.Y.CHO et J.R.ARTHUR
Progr.Solid State Chem. 10, 157 (1975)

L.L.CHANG et R.LUDEKE
Epitaxial Growth, p.37
J.W.Matthews éditeur, Academic New York (1975)

J.MASSIES, P.ETIENNE et N.T.LINH
Rev.Tech. THOMSON-CSF, 8, 5 (1976)
(article reproduit en annexe I.1)

R.F.C.FARROW
Crystal Growth and Materials, 1, 237
E.Kaldis et H.J.Scheel éditeurs, North Holland Amsterdam (1977)

R.Z.BACHRACH
Progress in crystal growth and characterization, 2, 115
Pergamon Press (1979)

C.E.C.WOOD
Phys.Thin Films, 11, 35 (1979)

K.PLOOG
Crystals : Growth, Properties and Applications, 3, 73
Springer Verlag Berlin Heidelberg (1980)

R.Z.BACHRACH
Crystal Growth, seconde édition, Brian Pamplin éditeur,
Pergamon (1980)

K.PLOOG
Ann.Rev.Mater.Sci. 11, 171 (1981)

P.E.LUSCHER
Thin Solid Films, 83, 125 (1981)

REFERENCES EXPLICITEMENT CITEES DANS LE TEXTE

(1) K.G.GÜNTHER
Z.Naturforsch. 13a, 1081 (1958)

(2) J.R.ARTHUR
J.Phys.Chem.Solids, 28, 2257 (1967)
J.Appl.Phys. 39, 4032 (1968)

J.R.ARTHUR et J.J.LEPORE
J.Vac.Sci.Technol. 6, 545 (1969)

J.R.ARTHUR
Surface Sci. 43, 449 (1974)

(3) C.T.FOXON, M.R.BOUDRY et B.A.JOYCE
Surface Sci. 44, 69 (1974), 50, 434 (1975)

(4) Voir par exemple les références citées dans :
A.Y.CHO et J.R.ARTHUR
Progr.Solid State Chem. 10, 157 (1975)

(5) L.ESAKI et R.TSU
IBM J.Res.Develop. 14, 61 (1970)

L.L.CHANG, L.ESAKI, W.E.HOWARD et R.LUDEKE
J.Vac.Sci.Technol. 10, 11 (1973)

L.L.CHANG, L.ESAKI, W.E.HOWARD, R.LUDEKE et G.SCHUL
J.Vac.Sci.Technol. 10, 655 (1973)

(6) W.T.TSANG
Appl.Phys.Lett. 38, 587 (1981)

W.T.TSANG et J.A.DITZENBERG
Appl.Phys.Lett. 39, 194 (1981)

(7) S.HIYAMIZU, T.MIMURA, T.FUJI et K.NANBU
Appl.Phys.Lett. 37, 805 (1980)

T.MIMURA, K.JOSHIN, S.HIYAMIZU, K.KIKOSAKA et M.ABE
Japan.J.Appl.Phys. 20, L598 (1981)

(8) D.DELAGEBEAUDEUF, P.DELESCLUSE, P.ETIENNE, M.LAVIRON, J.CHAPLART et NUYEN T.LINH
Electron.Lett. 16, 667 (1980)

M.LAVIRON, D.DELAGEBEAUDEUF , P.DELESCLUSE, J.CHAPLART et N.T.LINH
Electron.Lett. 17, 536 (1981)

PHAM N.TUNG, D.DELAGEBEAUDEUF , M.LAVIRON, P.DELESCLUSE, J.CHAPLART et N.T.LINH
Electron.Lett., 18, 109 (1982).

(9) P.BOUCHAIB, J.P.CONTOUR, F.RAYMOND, C.VERIE et F.ARNAUD D'AVITAYA
J.Vac.Sci.Technol. 19, 145 (1981)

(10) P.ETIENNE
Thèse CNAM, Paris (1977)

(11) M.LAVIRON, D.DELAGEBEAUDEUF , P.DELESCLUSE, P.ETIENNE, J.CHAPLART et NUYEN T.LINH
Appl.Phys.Lett., en cours de parution (1982)

(12) J.MASSIES, P.ETIENNE et N.T.LINH
Rev.Techn.THOMSON-CSF, 8, 5 (1976)

(13) G.LAURENCE, F.SIMONDET et P.SAGET
Appl.Phys. 19, 63 (1979)

(14) J.MASSIES, P.ETIENNE et N.T.LINH
Le Vide S 185, 150 (1977)

(15) P.MARK, P.PIANETTA, I.LINDAU et W.E.SPICER
Surface Sci. 69, 735 (1977)

(16) A.Y.CHO, J.Appl.Phys. 42, 2074 (1971)

(17) J.MASSIES, P.ETIENNE, F.DEZALY et N.T.LINH
Surface Sci. 99, 121 (1980)

(18) J.R.ARTHUR
Surface Sci. 43, 449 (1974)

(19) P.DRATHEN, W.RANKE et K.JACOBI
Surface Sci. 77, L162 (1978)

(20) E.A.WOOD
J.Appl.Phys. 35, 1306 (1964)

(21) R.Z.BACHRACH, R.S.BAUER, P.CHIARADIA et G.V.HANSSON
J.Vac.Sci.Technol. 18, 797 (1981) et 19, 335 (1981)

(22) A.Y.CHO et I.HAYASHI
J.Appl.Phys. 42, 4422 (1971)

(23) K.PLOOG, A.FISCHER et H.KÜNZEL
Appl.Phys. 18, 353 (1979)

(24) A.Y.CHO et I.HAYASHI
Solid State Electron. 14, 125 (1971)

(25) A.J.VAN BOMMEL et J.E.CROMBEEN
Surface Sci. 57, 437 (1976)

A.Y.CHO
J.Appl.Phys. 47, 2841 (1976)

(26) R.LUDEKE et A.KOMA
J.Vacuum Sci.Technol. 13, 241 (1976)

(27) J.MASSIES, N.T.LINH, J.OLIVIER, P.FAULCONNIER et R.POIRIER
Rapport DGRST Action concertée Physique Electronique (808)
N° 7670783 (1977)

J.MASSIES, P.DEVOLDERE et N.T.LINH
J.Vacuum Sci.Technol. 15, 1344 (1978)

(28) J.MASSIES, F.DEZALY et N.T.LINH
J.Vacuum Sci.Technol. 17, 1134 (1980)

(29) H.R.PHILIPP et H.EHRENREICH
Phys.Rev. 129, 1550 (1963)

(30) J.VAN LAAR, A.HUIJSER et T.L.VAN ROOY
J.Vacuum Sci.Technol. 14, 894 (1977)

(31) R.LUDEKE et L.ESAKI
Phys.Rev.Lett. 33, 653 (1974)

(32) J.DERRIEN, F.ARNAUD D'AVITAYA et M.BIENFAIT
Solid State Commun. 20, 557 (1976)

(33) D.E.EASTMAN et J.L.FREEOUF
Phys.Rev.Lett. 33, 1601 (1974)

(34) G.M.GUICHAR, C.A.SEBENNE et G.A.GARRY
Phys.Rev.Lett. 37, 1158 (1976)

(35) J.VAN LAAR et A.HUIJSER
J.Vac.Sci.Technol. 13, 769 (1976)

(36) Voir par exemple
G.J.LAPEYRE et J.ANDERSON
Phys.Rev.Lett. 35, 117 (1975)

P.THIRY, Y.PETROFF, R.PINCHAUX, J.R.CHELIKOWSKY et M.L.COHEN
Solid State Commun. 20, 1107 (1976)

(37) Lord KELVIN
Phil.Mag. 46, 82 (1898)

W.A.ZISMAN
Rev.Sci.Instrum. 3, 367 (1932)

Pour une discussion récente et détaillée voir aussi :
J.BONNET
Thèse d'Etat, Université des Sciences et Techniques du Languedoc (1981)

(38) P.DEVOLDERE
Thèse de Docteur-Ingénieur, Université P. et M.Curie (1979)

(39) W.RANKE et J.JACOBI
Solid State Commun. 13, 705 (1973)

(40) J.A.APPELBAUM, G.A.BARAFF et D.R.HAMAN
Phys.Rev.B 14, 1623 (1976)

(41) K.F.BRAUN
Ann.Phys.Pogg. 153, 556 (1874)

K.F.BRAUN
Electrical Oscillations and Wireless telegraphy, Nobel Lectures in Physics p.226, Elsevier, New-York (1967)

(42) J.R.WALDROP et R.W.GRANT
Appl.Phys.Lett. 34, 630 (1979)

(43) R.LUDEKE, L.L.CHANG et L.ESAKI
Appl.Phys.Lett. 23, 201 (1973)

(44) Idem référence 27 et aussi : J. MASSIES, P. ETIENNE et N.T. LINH
Compte Rendu 1st European Conference on Surface Science (ECOSSI) Amsterdam (1978)
Ned.Tijdschr.Vac.Tech. 16, 261 (1978)
et Surface Sci. 80, 550 (1979).

(45) R.F.C.FARROW
J.Phys.D 10, L 135 (1977)

(46) J.S.VERMAAK, L.W.SNYMAN et F.D.AURET
J.Cryst.Growth, 42, 132 (1977)

(47) R.LUDEKE, G.LANDGREN et L.L.CHANG
Compte Rendu 8eme Int.Vacuum Congress Cannes, Septembre 1980
Le Vide S 201, 579 (1980)

(48) R.LUDEKE et G.LANDGREN
J.Vac.Sci.Technol. 19, 667 (1981)

(49) P.M.PETROFF, L.C.FELDMAN, A.Y.CHO et R.S.WILLIAMS
J.Appl.Phys. 52, 7317 (1981)

(50) G.LANDGREN et R.LUDEKE
Solid State Commun. 37, 127 (1981)

(51) R.KERN
Communication privée (1981)

(52) C.R.CROWELL et S.M.SZE
Solid State Electron. 9, 1035 (1966)

S.M.SZE
"Physics of semiconductor devices", Wiley-Interscience (1969)

(53) J.MASSIES, P.DEVOLDERE et N.T.LINH
J.Vac.Sci.Technol. 15, 1353 (1978)

(54) A.AMITH et P.MARK
J.Vac.Sci.Technol. 15, 1344 (1978)

(55) J.M.PALAU, E.TESTEMALE et L.LASSABATERE
Compte Rendu Fourth Int.Conf. on Solid Surf., Cannes, septembre 1980, Vol. II, Le Vide S 201, p. 1137

(56) H.B.MICHAELSON
J.Appl.Phys. 48, 4729 (1977)

(57) C.R.CROWELL
Solid State Electron. 8, 395 (1965)

(58) W.SCHOTTKY
Zeits.F.Physik, 118, 539 (1942)

(59) J.BARDEEN
Phys.Rev. 71, 717 (1947)

(60) C.BARRET et J.MASSIES
"Spectroscopie des états d'interface du système métal/GaAs"
Rapport DGRST Contrat N° 80A0576 (décembre 1981)

(61) A-Y.CHO et P.D.DERNIER
J.Appl.Phys. 49, 3328 (1978)

(62) C.BARRET et A.VAPAILLE
Solid State Electron. 18, 25 (1975), 19, 73 (1976), 21, 1209 (1978), J.Appl.Phys. 50, 4217 (1979)

(63) C.BARRET
Thèse d'Etat, Orsay (1981)

(64) W.E.SPICER, P.W.CHYE, P.R.SKEATH, C.Y.SU et I.LINDAU
J.Vac.Sci.Technol. 16, 1422 (1979)

W.E.SPICER, I.LINDAU, P.R.SKEATH et C.Y.SU
J.Vac.Sci.Technol. 17, 1019 (1980)

W.E.SPICER, I.LINDAU, P.R.SKEATH, C.Y.SU et P.W.CHYE
Phys.Rev.Lett. 44, 420 (1980)

(65) W.SHOCKLEY
Technical report N° AL-TDR 64207 (1964)

P.L.HOWER, W.W.HOOPER, B.R.CAIRNS, R.D.FAIRMAN et D.A.TREMERE
Semiconductors and semimetals, vol.7, part A Application and Devices, p.147, Academic Press (1971)

(66) Voir par exemple :
E.H.RODERICK
Metal-semiconductor contacts, Clarendon Press, Oxford (1978)

(67) V.L.RIDEOUT et C.R.CROWELL
Solid State Electron. 13, 993 (1970)

(68) J.M.SHANNON
Appl.Phys.Lett. 24, 369 (1974)

(69) V.L.RIDEOUT
Solid State Electron. 18, 541 (1975)

(70) P.L.HOWER, W.W.HOOPER, B.R.CAIRNS, R.D.FAIRMAN et D.A.TREMERE
Semiconductors and semimetals, vol.7, part A Applications and Devices, p.147 (1971)

(71) C.O.BOZLER et G.D.ALLEY
IEE Trans. ED27, 1128 (1980).

* *
*

ANNEXES

ANNEXE CHAPITRE I

A.I.1

EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES

Épitaxie par jets moléculaires (1)

PAR J. MASSIES, P. ÉTIENNE ET N. T. LINH

Laboratoire Central de Recherches de THOMSON-CSF

SOMMAIRE. — *L'épitaxie par jets moléculaires est une technique de croissance de couches minces monocristallines applicable à de nombreux composés : II-VI, III-V, IV-VI etc...*

Après avoir rappelé brièvement son principe, on décrit le réacteur d'épitaxie mis en œuvre au laboratoire : un bâti ultra-vide dans lequel sont implantés les cellules de Knudsen (sources des jets moléculaires) et les appareils d'analyse et de contrôle (spectrométrie de masse, diffractomètre d'électrons lents, spectrométrie Auger, etc...).

Les résultats sur l'épitaxie de GaAs sont présentés. En plus des recherches des conditions d'obtention de couches épitaxiales, on met l'accent sur les possibilités d'étude des mécanismes de croissance et sur les contrôles et les études de la physico-chimie de surface.

Quelques types d'applications de l'épitaxie par jets moléculaires sont ensuite donnés : structures épitaxiales à profil de dopage compliqué, laser continu à double hétérostructure, hyper-réseau d'Esaki.

Enfin, on conclut sur de nouvelles possibilités dans l'utilisation simultanée de jets moléculaires et de jets d'ions de basse énergie.

ABRIDGMENT. — *Molecular beam epitaxy is a technique for growing thin single-crystal films, applicable to many compounds: II-VI, III-V, IV-VI, etc.*

Having reviewed its underlying principle, the authors describe the epitaxy reactor built in their laboratory, consisting of an ultra-high vacuum chamber with Knudsen cells as the sources of molecular beams plus analysing and testing apparatus (mass spectrometer, LEED and AES).

Results with the epitaxial growth of GaAs are presented. In addition to establishing the conditions for epitaxy, the possibilities opened up for studying the mechanism of crystal growth and surface physico-chemistry are stressed.

(1) Manuscrit reçu le 5 décembre 1975.

Some examples of application of molecular beam epitaxy are then given including epitaxial structures with a sophisticated doping profile (double heterostructure CW laser, the Esaki superlattice, ...).

Finally, the authors submit their conclusions on the possibilities of making simultaneous use of molecular beams and low-energy ion beams.

INHALTSANGABE. — *Die Epitaxie durch Molekularstrahlen ist ein Verfahren für das Züchten und das gezielte Wachstum von dünnen einkristallinischen Schichten, welches an zahlreiche Verbindungen der Elemente der Gruppen II-VI, III-V, IV-VI u.s.w. anwendbar ist. Nach einer kurzen Übersicht über das Prinzip des Verfahrens wird der Epitaxie-Reaktor beschrieben — ein Gestell für Höchstvakuum mit eingebauten Knudsen-Zellen (= Molekular-strahlen-Quelle) — sowie die Analyse und Kontroll-geräte (Massenspektrometer, Diffraktometer für langsame Elektronen, Auger-Spektrometer u.s.w.), welche im Labor zum Einsatz kommen. Dann werden die Resultate der Epitaxie auf GaAs vorgestellt. Ausser den Untersuchungen über die Bedingungen zur Erzielung von Epitaxialschichten, werden die Möglichkeiten einer Untersuchung der Wachstumvorgänge und einer Kontrolle des Wachstums sowie von Untersuchungen auf dem Gebiete der physikalisch-chemischen Oberflächenvorgänge unterstrichen. Dann werden einige Anwendungen der Epitaxie durch Molekularstrahlen angegeben : Epitaxialschichten mit kompliziertem Dotierungsprofil, kontinuierliches Laser mit doppelter Fremdstruktur, Esaki'sche Super-Gitter. Zum Abschluss werden nene Möglichkeiten durch gleichzeitige Anwendung won Molekularstrahlen und Tonenstrahlen kleiner Energie angezeigt.*

1. INTRODUCTION

Le processus de croissance cristalline le plus simple à imaginer et qui fait l'objet du plus grand nombre de traitements théoriques est la croissance atome par atome (ou molécule par molécule) à partir de la vapeur. On peut alors penser qu'une méthode de préparation de couches monocristallines basée sur ce principe donnerait de bons résultats. Mais des essais de dépôts par évaporation (ou par pulvérisation) ont donné naissance, le plus souvent à des couches polycristallines ou mal cristallisées. Cela provient du fait que dans ces techniques on ne contrôle pas l'interface de croissance et qu'on ne maîtrise pas bien certains paramètres essentiels (flux et énergies des atomes incidents, adsorption d'impuretés ...).

Il a fallu attendre ces dernières années pour que l'on sache déposer des couches monocristallines d'arséniure de gallium à partir des vapeurs d'arsenic et de gallium par la technique des jets moléculaires [1].

Le principe consiste à produire dans une enceinte à basse pression résiduelle (de l'ordre de 10^{-10} Torr) des jets moléculaires modulés en énergie, flux et direction, et à les faire interagir sur un substrat porté à une

température convenable. Une telle méthode de croissance répond à des besoins qui ne sont pas satisfaits en général par les méthodes d'épitaxie classiques (phase vapeur, phase liquide) en ce qui concerne les points particuliers suivants :

- bonne résolution géométrique de l'état de la surface (rugosité < 10 Å);
- bon contrôle de l'épaisseur même faible ($< 1\,000$ Å);
- homogénéité de l'épaisseur;
- profil de dopage abrupt ($\simeq 500$ Å);
- limitation des phénomènes de diffusion couche-substrat.

De plus elle représente un excellent moyen d'analyse et de compréhension des mécanismes de croissance.

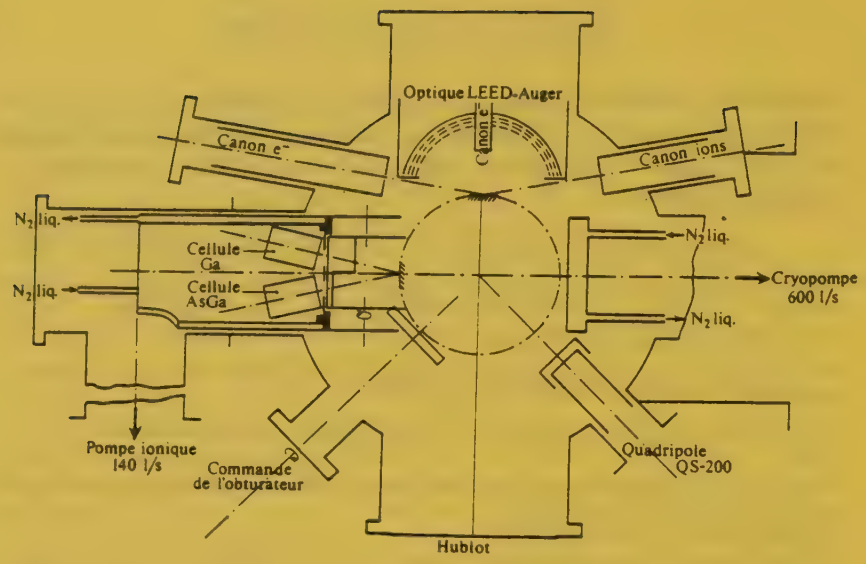
D'un point de vue historique, il semble que Günther [2] soit le premier à avoir obtenu des composés III-V stœchiométriques par une technique d'évaporation dite des « trois températures ». L'idée de cette méthode fut reprise par Arthur [1], Arthur et Lepore [3] et Cho [4] qui développèrent en fait une technique nouvelle appelée « Molecular Beam Epitaxy » ou Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM).

En quelques années cette technique s'est alors imposée pour certaines réalisations comme les « hyper-réseaux » à résistance négative d'Esaki ([5] [6]) et a montré ses possibilités dans la fabrication de systèmes aussi sophistiqués que les dispositifs Laser à double hétérostructure [7].

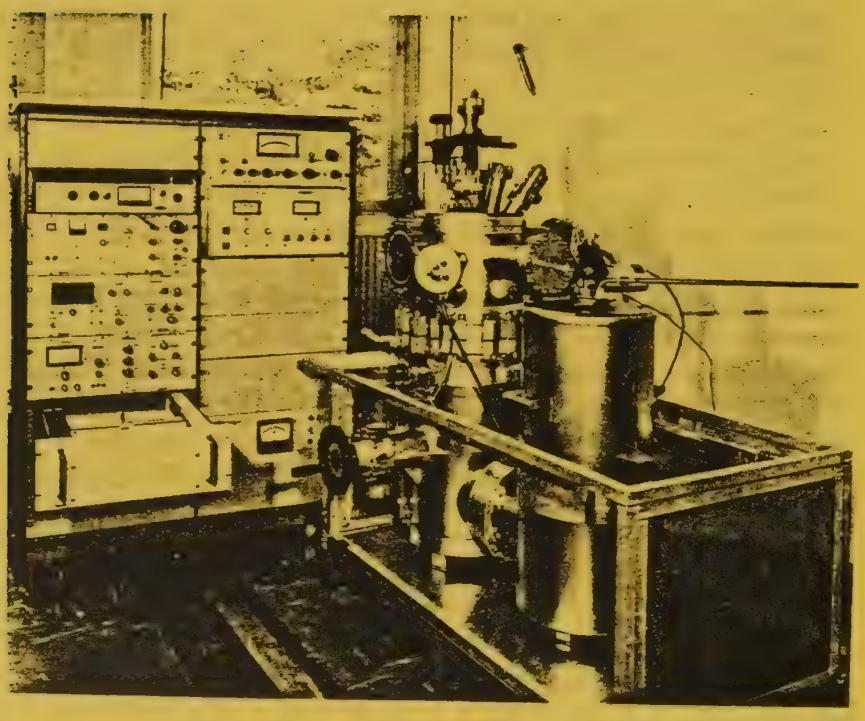
Les matériaux qui peuvent être traités par l'EJM sont nombreux. Les plus étudiés sont les composés III-V, II-VI et IV-VI [8]. Devant ce vaste éventail d'applications nous nous limiterons aux composés III-V, plus particulièrement à l'arséniure de gallium, sur lequel nous travaillons actuellement au laboratoire.

2. MISE EN ŒUVRE D'UN SYSTÈME D'ÉPITAXIE PAR JETS MOLÉCULAIRES

La technique de croissance par jets moléculaires n'a en fait été rendue possible que par l'utilisation de l'ultra-vide et des techniques qui y sont associées. Ainsi le système que nous avons réalisé a pour base une enceinte en acier inoxydable cryopompée où la pression résiduelle est de l'ordre de quelques 10^{-10} Torr.



(*a*)



(*b*)

Fig. 1. — Le système EJM utilisé :
(*a*) schéma; (*b*) vue d'ensemble.

Comme toutes les techniques faisant appel à l'ultra-vide, l'épitaxie par jets moléculaires nécessite l'analyse des gaz résiduels, avant et pendant l'épitaxie. Cette analyse est réalisée commodément par un spectromètre de masse quadripole.

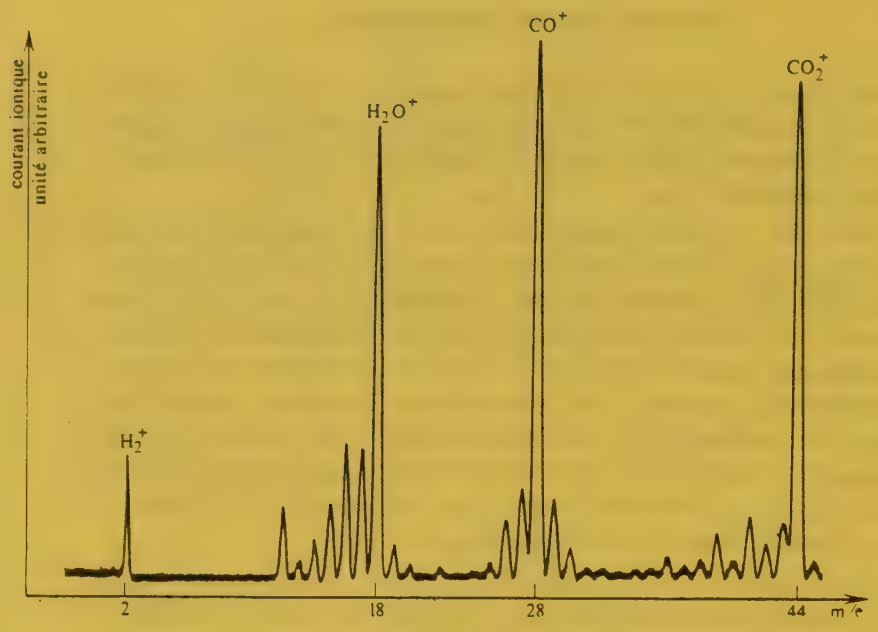
Si l'ultra-vide est indispensable aux EJM, les techniques classiques d'études de surface le sont aussi, tout au moins dans une phase de mise au point. En effet, l'épitaxie par jets moléculaires ne peut être réalisée qu'à partir d'un substrat possédant une surface chimiquement « propre » et cristallographiquement bien définie. La fonction d'analyse chimique est généralement confiée à un spectromètre d'électrons Auger (*voir* annexe A), la caractérisation cristallographique étant effectuée par un diffractomètre d'électrons de basse énergie (électrons lents) ou d'électrons de haute énergie en incidence rasante. Pour des raisons de simplicité la solution électrons lents a été retenue ici.

Bien évidemment il ne serait pas très utile de savoir caractériser chimiquement une surface sans pouvoir agir *in situ* sur elle : pour cela on dispose de deux moyens. On peut d'une part chauffer simplement l'échantillon grâce à un micro-four qui lui est solidaire, et d'autre part agir en érodant légèrement la surface grâce à un canon à ions argon de faible énergie. L'implantation de ces différents appareillages sur l'enceinte ultra-vide est schématisée sur la figure 1 *a*.

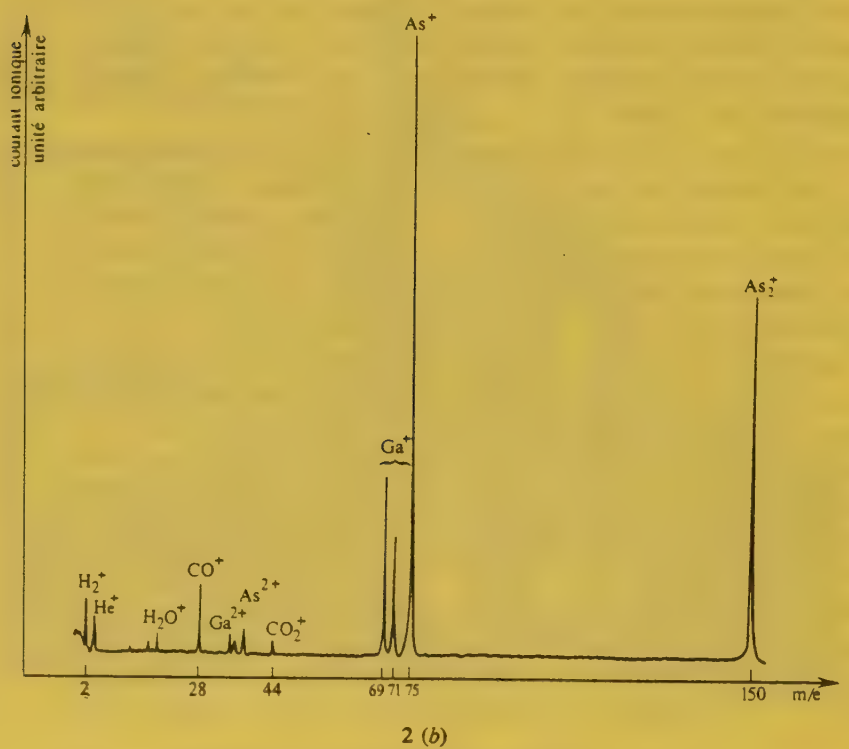
Du point de vue des cellules d'évaporation, deux types peuvent être utilisés : des cellules réalisées dans l'esprit de « l'effusion moléculaire » de Knudsen ou dans celui de l'évaporation libre de Langmuir (creusets ouverts). Dans une première phase nous avons choisi de réaliser des cellules du premier type essentiellement parce qu'il permet une régulation des jets moléculaires émis plus facile (régulation thermique).

Pour effectuer une synthèse d'arséniure de gallium, deux cellules identiques, à leur contenu près, sont utilisées : l'une sera chargée de gallium et l'autre d'arsenic ou d'arséniure de gallium (devenant source d'arsenic par suite de son caractère non congruant). Ces cellules et leurs micro-fours sont isolés par des écrans thermiques qui permettent de les réguler à des températures très différentes et sont placés à l'intérieur d'un piège à azote liquide (leur ouverture est commandée par un obturateur schématisé sur la figure 1 *a*).

En vue d'améliorer la tenue en vide du système pendant le chauffage des cellules d'évaporation et pour éviter que les produits de dégazage (CO, H_2O, ...) ne transitent par l'enceinte où se réalise l'épitaxie, un



2 (*a*)



2 (*b*)

Fig. 2. — Analyse des gaz de l'enceinte par spectrométrie de masse : (*a*) avant épitaxie ($P \simeq 2.10^{-10}$ Torr); (*b*) pendant épitaxie ($P \simeq 8.10^{-8}$ Torr).

pompage différentiel agissant sur l'arrière des micro-fours a été mis en place (pompe ionique de 140 l/s) (*fig.* 1 *a*).

Egalement dans le souci de diminuer la pression résiduelle dans l'enceinte avant et pendant l'épitaxie, il a été adjoint à l'ensemble de pompage un système de pièges à azote liquide. Comme nous l'avons déjà signalé, un de ces pièges entoure les cellules et leurs micro-fours; l'autre est situé dans l'axe des jets, derrière l'échantillon (*fig.* 1 *a*).

Des spectres de masse caractéristiques du vide résiduel avant et pendant l'épitaxie sont représentés sur la figure 2 *a* et *b*.

Une vue d'ensemble du bâti d'épitaxie par jets moléculaires est donnée sur la figure 1 *b*.

3. RÉALISATION DE COUCHES ÉPITAXIALES

3.1. **Obtention d'une surface de substrat chimiquement propre et cristallographiquement bien définie**

Avant d'être introduit dans l'enceinte ultra-vide, le substrat est nettoyé par voie chimique selon les techniques adoptées habituellement pour les épitaxies en phase vapeur ou en phase liquide.

Un spectre Auger réalisé sur un tel substrat met en évidence l'existence d'impuretés carbonées et oxygénées sur la surface (*fig.* 3 *a*).

Or, un substrat d'orientation (100) présentant une contamination carbonée donne lieu, lorsqu'il est chauffé autour de 600°C, à une curieuse image de diffraction d'électrons lents (*fig.* 4 *a*). En effet, lorsque l'énergie du faisceau électronique augmente, les spots de diffraction ne convergent pas tous vers la tache spéculaire 00 comme il est naturel (sphère d'Ewald plus grande). L'existence de spots dont le mouvement en fonction de l'énergie est divergent, peut s'interpréter simplement par un facettage du plan diffracteur (100) (*voir* annexe B).

Nous avons pu mettre en évidence la nature cristallographique des faces responsables d'un tel phénomène. Il s'agit, comme on peut le voir sur la figure 4 *b*, de plans (110) [les paramètres cristallins sont en accord avec ceux donnés par les spots du plan (100) de la figure 4 *a*]. De plus, la symétrie d'ordre 4 de la surstructure due à ces plans (110) implique qu'ils ont une disposition pyramidale sur la surface (100).

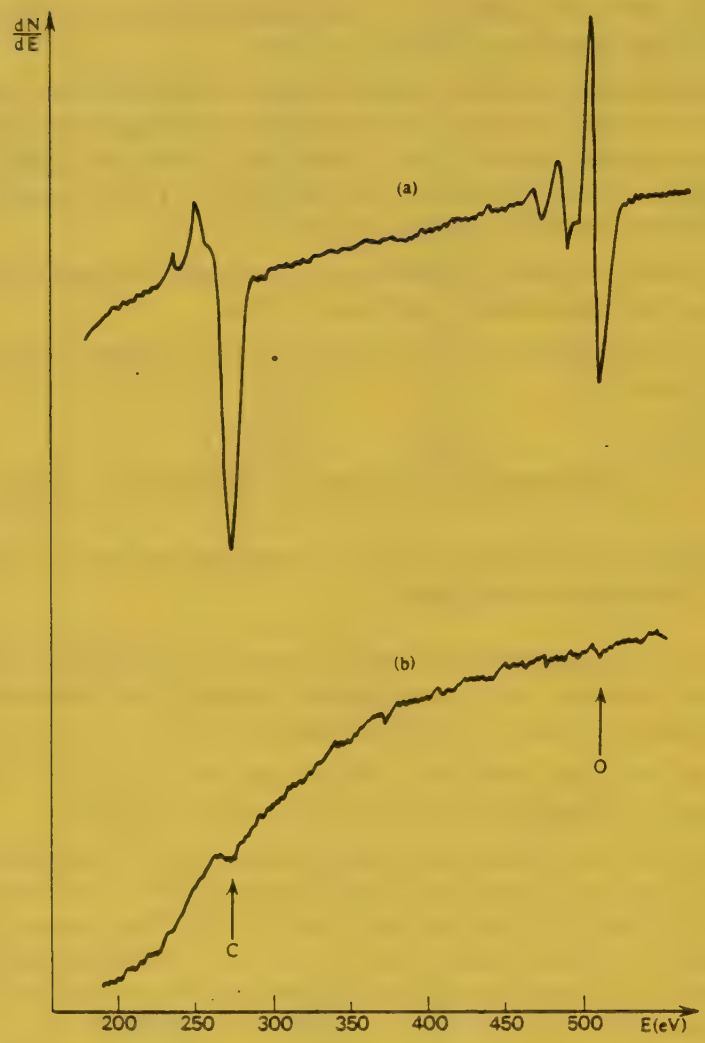
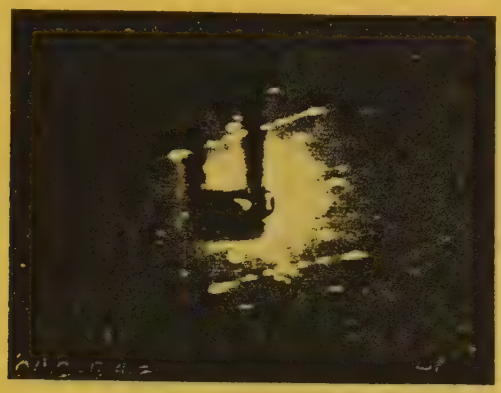


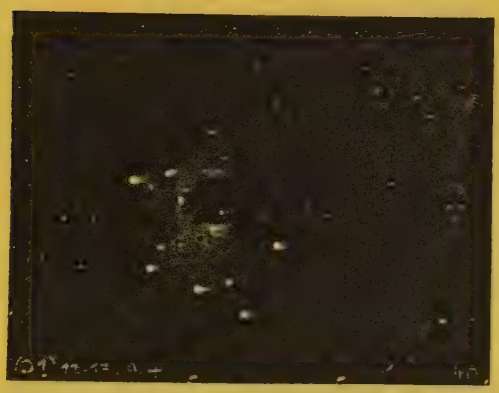
Fig. 3. — Analyse chimique de la surface du substrat par spectrocopie Auger : (*a*) avant érosion ionique; (*b*) après érosion ionique.
(Énergie des ions 500 eV, courant ionique sur l'échantillon ≃ 4 μA/cm².)

De telles facettes sont très difficilement éliminées par une érosion au canon à ions argon et il est donc très important pour préserver l'intégrité de la surface (100) de ne la chauffer que libre de carbone.

Il est ainsi nécessaire d'obtenir, préalablement à la croissance épitaxiale, une surface chimiquement propre, aux limites de détection expérimentales près ($\simeq 10^{-2}$ monocouche adsorbée en surface).



(*a*) 41 eV.



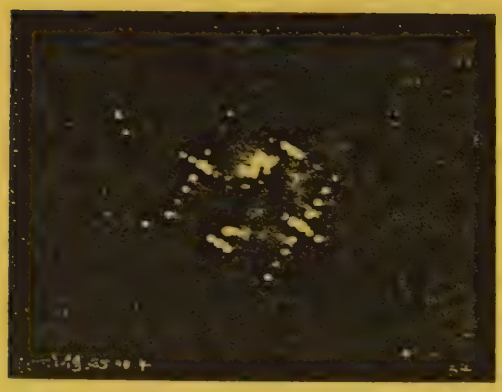
(*b*) 40 eV.

Fig. 4. — Clichés de diffraction due au facettage de l'échantillon : (*a*) le plan (100) facetté; (*b*) le plan (110) responsable du facettage.

Pour cela, après un polissage mécanochimique (Br_2/CH_3OH) et une attaque chimique classique (NH_4OH/H_2O_2) le substrat est soumis *in situ* à un bombardement ionique de faible énergie suivi d'un recuit vers 550°C. Après un tel traitement, la surface est caractérisée par le spectre Auger de la figure 3 *b*.

L'image de diffraction d'électrons lents alors obtenue est donnée sur la figure 5 *a*. Cette image ne correspond pas à ce que l'on pourrait attendre

(*a*) 54 eV.



(*b*) 54 eV

Fig 5. — Évolution du diagramme de diffraction en fonction du traitement thermique : (*a*) $1\times6-45°$; (*b*) $1\times6-45°/4\times1-45°$

de la diffraction d'un plan (100), et notamment la symétrie n'est pas d'ordre 4, comme elle le serait pour un plan du volume, mais d'ordre 2.

Ici intervient la notion de « reconstruction » de la surface. Le rôle particulier joué par un plan de surface, notamment du point de vue des liaisons non satisfaites, implique une situation énergétique défavorable par rapport

au plan du volume. La recherche d'une configuration plus favorable peut induire une restructuration plus ou moins complexe appelée de façon générale reconstruction.

(*c*) 52 eV.

(*d*) 55 eV.

Fig. 5. — Évolution du diagramme de diffraction en fonction du traitement thermique : (*c*) $4\times1-45°$; (*d*) $8\times2-45°$.

Un cliché de diffraction tel que celui de la figure 5 *a* caractéristique d'un type de reconstruction de la face (100) de l'arséniure de gallium est nommé en notation de Wood [9] GaAs (100) $1\times6-45°$ (*voir* annexe C).

3.2. Différents types de reconstruction d'une surface (100) propre d'arséniure de gallium

Lorsque la surface précédente [GaAs (100) $1 \times 6 - 45°$] est chauffée (en ultra-vide) vers 600-650°C on observe en fonction de la durée du recuit une évolution selon la séquence de la figure 5 *a*, *b*, *c*, *d*. En *a* le diagramme est le 1×6 déjà vu, en *b* après deux heures de recuit, on observe l'apparition de domaines donnant une surstructure 4×1 (cœxistant avec des domaines 1×6), en *c*, après un recuit prolongé les domaines $1 \times 6 - 45°$ disparaissent et en *d*, une pose plus longue permet de mettre en évidence une surstructure non pas $4 \times 1 - 45°$ mais bienc$8 \times 2 - 45°$. Cette surstructure est caractéristique d'une reconstruction de surface « stabilisée gallium » [10]. Cette reconstruction est en effet liée à un taux de lacunes en arsenic important ($\theta < 0{,}1$, θ étant la fraction de monocouche occupée par l'arsenic en surface d'après Arthur (11)).

En fait il existe au moins une autre surstructure caractéristique d'une surface GaAs (100) propre, notée 3×1, et qui apparaît dans les mêmes conditions que la 1×6 précédemment décrite : les relations et les implications cristallographiques de ces différentes surstructures sont loin d'être bien comprises. On peut dire cependant que la diffraction des électrons lents renseigne très simplement sur le degré d'organisation de la surface et dans une certaine mesure sur sa stœchiométrie.

3.3. Étude des différentes conditions de croissance homoépitaxiale de l'arséniure de gallium

3.3.1. A PROPOS DES MÉCANISMES DE LA CROISSANCE PAR JETS MOLÉCULAIRES

Les mécanismes d'interactions de jets moléculaires d'arsenic et de gallium avec une surface d'arséniure de gallium ont été étudiés par une technique de spectrométrie de masse utilisant des jets modulés ([1], [11]).

Dans cette méthode, les jets moléculaires sont modulés par un obturateur qui délivre ainsi dans le quadripole des signaux quasi-rectangulaires; si maintenant on interpose sur le trajet des jets, entre source et chambre d'ionisation, un substrat, les atomes vont transiter par la surface rencontrée. Les signaux ne sont alors plus rectangulaires mais ont la forme des figures

6 *a* ou 6 *b*. Ces formes peuvent s'expliquer simplement; soit $\tau = n/F_e$, le temps de résidence de l'atome considéré sur la surface, n sa concentration par centimètre carré et F_e le flux d'évaporation (nombre d'atomes quittant

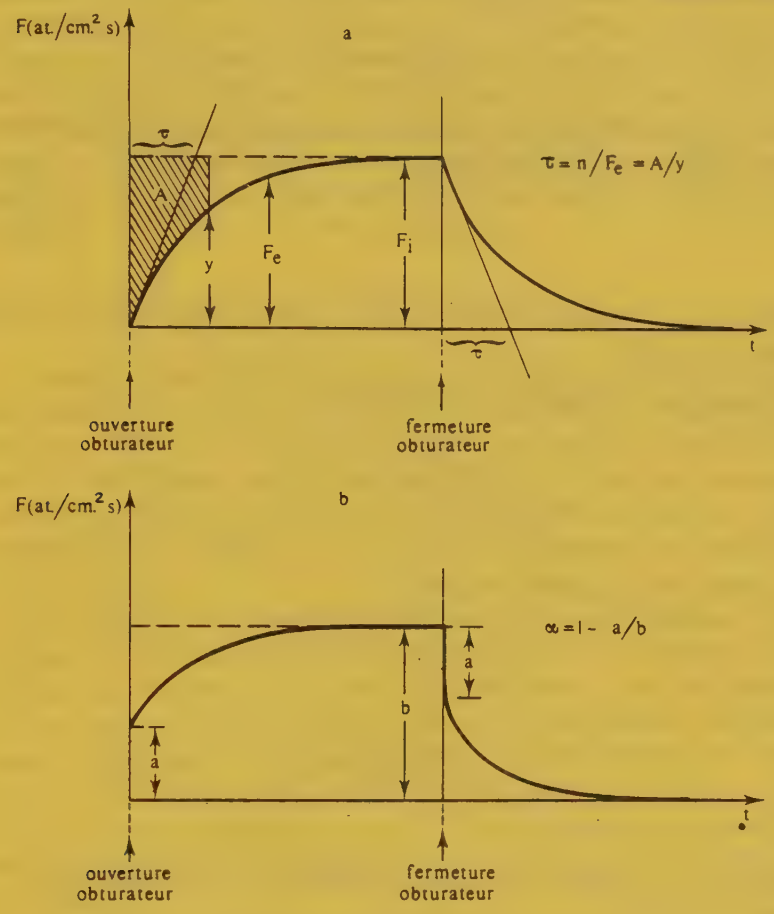


Fig. 6. — Interactions d'un flux d'atomes avec une surface :
(*a*) Coefficient de collage $\alpha = 1$; (*b*) Coefficient de collage $\alpha < 1$

la surface par centimètre carré et par seconde). A partir de l'ouverture de l'obturateur la variation de n en fonction du temps peut être décrite par

$$\frac{dn}{dt} = \alpha F_i - \frac{n}{\tau},$$

où F_i est le flux d'atomes incidents et α le coefficient de collage (fraction des atomes incidents qui ne sont pas réfléchis élastiquement par la surface).

On obtient ainsi pour n l'expression suivante :

$$n = \alpha F_i \tau \left[1 - e^{-t/\tau}\right],$$

ou $n = n_{eq}\left[1 - e^{-t/\tau}\right]$ (n_{eq} concentration d'équilibre de l'espèce adsorbée) et pour le flux d'atomes désorbés :

$$F_e = \alpha F_i \left[1 - e^{-t/\tau}\right],$$

expression qui représente bien la partie croissant exponentiellement des figures 6 *a* et 6 *b*.

Au temps t_f de fermeture de l'obturateur :

$$\frac{dn}{dt} = -F_e = -\frac{n}{\tau}$$

et en posant $n = n_{eq}$ pour $t = t_f$, on a

$$n = n_{eq} e^{-(t - t_f)/\tau}$$

et

$$F_e = \left(\frac{n_{eq}}{\tau}\right) e^{-(t - t_f)/\tau},$$

expression qui représente les parties décroissant exponentiellement des figures 6 *a* et 6 *b*.

Le temps de résidence peut être déterminé à partir de ces courbes et sa variation en fonction de la température conduit à l'énergie libre d'activation pour la désorption E_d [12].

$$\tau = \left(\frac{1}{\nu_0}\right) e^{Ed/kT}$$

(ν_0 est la fréquence de vibration).

La figure 6 *a* représente le cas particulier où le coefficient de collage α est égal à 1 : c'est en fait ce que l'on observe pour l'interaction du gallium avec une surface d'arséniure de gallium [1]. Pour expliquer la forme plus générale de la figure 6 *b*, il faut considérer que le flux d'atomes quittant la surface a deux origines : d'une part, l'évaporation d'atomes ayant séjourné sur la surface (dont on tient seulement compte dans la figure 6 *a*) qui se fait exponentiellement, et d'autre part, la simple réflexion d'atomes par la surface. Le flux d'atomes quittant instantanément la surface se traduit sur la figure 6 *b* par les parties abruptes de la courbe. On peut ainsi déterminer le coefficient de collage de l'espèce considérée sur la surface :

$$\alpha = 1 - \frac{a}{b}.$$

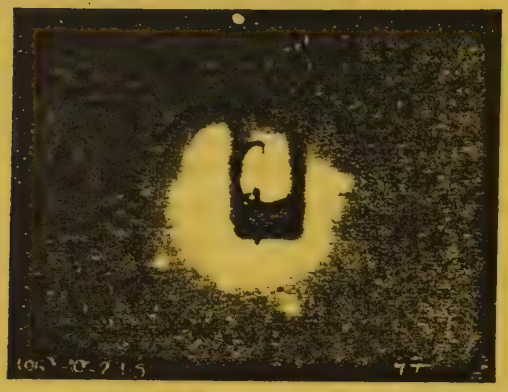
Le comportement de l'arsenic (As_2) sur la surface d'arséniure de gallium fait apparaître un temps de résidence et un coefficient de collage très faibles (signaux détectés quasi rectangulaires). Cependant, ce comportement est radicalement changé lorsque l'interaction a lieu avec une monocouche de gallium sur la surface ou que le substrat est chauffé au-dessus de $\simeq$ 480°C; le coefficient de collage α augmente alors notablement et devient voisin de 1 [1].

L'influence de la température du substrat peut s'expliquer par la création de lacunes d'arsenic rendant la surface « stabilisée gallium » ([10], [11]) : une demi-monocouche d'arsenic pourra alors être incorporée à la surface à 550°C qui deviendra ainsi « stabilisée arsenic ». De la même façon l'interruption du jet As_2 incident à la surface provoquera le départ de $\simeq 1{,}8.10^{14}$ molécules As_2/cm^2 ($\simeq$ 1/2 monocouche) et le passage « stabilisé As » $\rightarrow$ « stabilisé Ga » [11]. Pour expliquer ce comportement particulier de l'arsenic, Arthur [11] a proposé un modèle dans lequel les molécules As_2 sont tout d'abord adsorbées dans un état faiblement lié et mobile à la surface (« weakly-bound precursor state »), la dissociation de ces molécules n'intervenant qu'à la rencontre de sites qui seront des lacunes d'arsenic.

Ce processus est réversible au-dessus d'une certaine température et la séquence réactionnelle peut être écrite selon

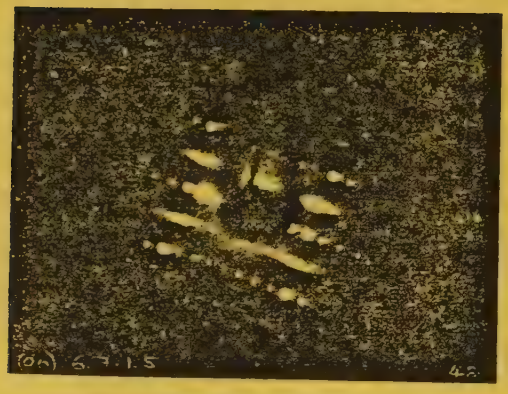
$$As_{2(g)} \leftrightarrows As_2^*,$$

$$As_2^* + 2\,V^*_{(As)} \leftrightarrows 2\,As^*_{(As)}$$



(*a*) 47 eV.

(*b*) 42 eV.



(*c*) 48 eV.

Fig. 7. — Apparition de la surstructure $c2 \times 8 - 45°$ caractéristique d'une croissance « stabilisée arsenic » :
(*a*) température du substrat $\theta_s \simeq 430°C$, température cellule AsGa $\theta_c = 800°C$;
(*b*) $\theta_s \simeq 500°C$, $\theta_c = 830°C$; (*c*) $\theta_s \simeq 530°C$, $\theta_c = 800°C$.

(les étoiles dénotent des espèces de surface). Arthur a donné l'expression suivante pour le coefficient de collage :

$$\alpha = \frac{k\tau(1-\theta)^2}{1+k\tau(1-\theta)^2},$$

où τ est le temps de résidence, k la constante apparaissant dans la vitesse de dissociation de As_2, θ la fraction de monocouche correspondant à l'arsenic en surface. Les caractères « Ga stabilisé » ou « As stabilisé » sont reliés à θ : le premier est obtenu lorsque $\theta < 0{,}1$, le second lorsque $0{,}5 < \theta < 0{,}6$.

On verra que ce modèle est cohérent avec les observations en diffraction électronique d'une surface d'arséniure de gallium en interaction avec des jets d'arsenic et de gallium.

3.3.2. Influence du rapport des flux d'arsenic et de gallium sur la stœchiométrie a la surface de croissance

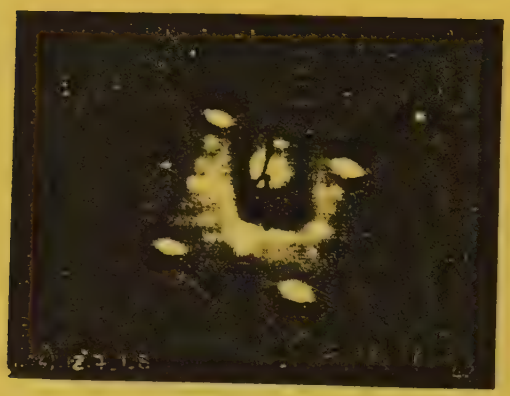
Cho ([10], [13]) a montré qu'en jouant sur la température du substrat et sur le rapport des flux d'arsenic et de gallium, on pouvait indifféremment réaliser une épitaxie par jets moléculaires avec une surface de croissance « stabilisée gallium » ou bien « stabilisée arsenic ». La distinction entre ces deux types de surface tient simplement comme nous l'avons vu à une différence du taux d'occupation des sites arsenic de surface.

Cette différence induit un changement de reconstruction, et donc de surstructure de la surface facilement repérable en diffraction électronique.

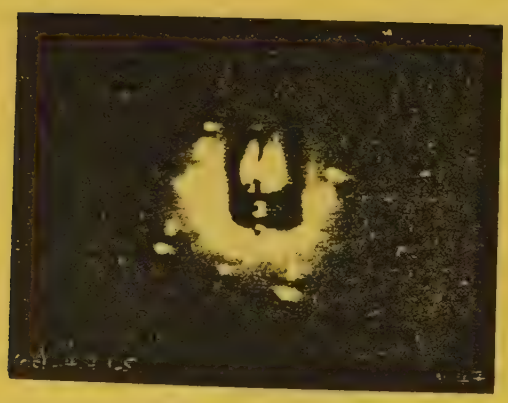
A titre d'exemple nous présentons sur la figure 7 *a*, *b* et *c* trois clichés de diffraction de couches réalisées dans des conditions de rapport de flux As_2/Ga et de température de substrat différentes. La variation du rapport As_2/Ga est, dans ce cas, obtenue par une simple variation de la température de la cellule de GaAs. En *a* de la figure 7, le dépôt est plus ou moins polycristallin (température du substrat $\theta_s \simeq 430°C$, température de la cellule $\theta_c = 800°C$ $As_2/Ga = 3$); en *b* on note l'apparition de taches de surstructure $\theta_s \simeq 500°C$, $\theta_c = 830°C$, $As_2/G_a = 5$) et en *c* une surstructure $2\times4-45°C$ apparaît ($\theta_s \simeq 530°$, $\theta_c = 800°C$, $As_2/Ga = 3$).

Bien que les taches en 1/8 ne soient pas facilement résolues sur la ligne médiane diffuse, cette surstructure est appelée $c2\times8-45°$ par analogie avec celle observée pour une face (100) propre recuite sous ultra-vide

(*a*) 48 eV.



(*b*) 42 eV.



(*c*) 47 eV.

Fig. 8. — Transition « stabilisée arsenic »→« stabilisée gallium » : (*a*) $2\times8-45°$; (*b*) après recuit de 30 mn à 600°C apparition d'une surstructure $3\times1-45°$; (*c*) après recuit prolongé apparition de spots 4×1 indiquant le glissement vers le diagrammec$8\times2-45°$.

$(8\times2-45°$ « stabilisée gallium ») et correspond à une surface « stabilisée arsenic » [10].

Lorsqu'on chauffe une couche à surface $c2\times8-45°$ (stabilisée arsenic) on observe la séquence de la figure 8 : en *a* image de diffraction d'une couche stabilisée arsenic ($\theta_s \simeq 600°C$, $\theta_c = 800°$ C), en *b* même couche

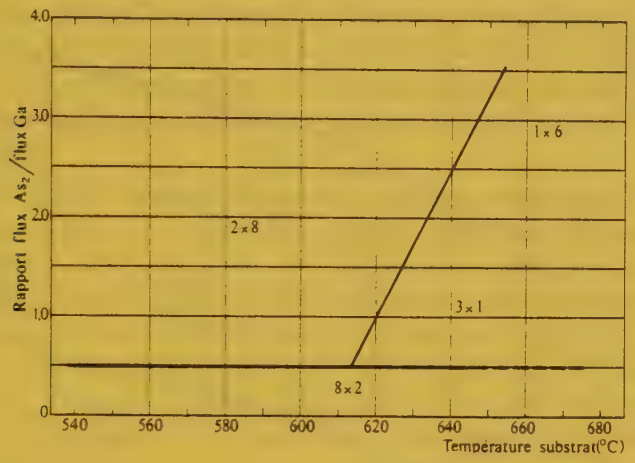


Fig. 9. — Domaines d'existence des différentes structures observées pour une surface AsGa (100) en fonction de la stœchiométrie (rapport As_2/Ga).

après 30 mn de recuit sous ultra-vide à $\simeq$ 600°C, il apparaît une surstructure $3\times1-45°$, alors qu'en prolongeant le recuit (+30 mn), des taches diffuses apparaissent en 1/4 de l'axe (*c*), témoignant d'un glissement vers la structure caractéristique d'une surface stabilisée gallium. Cette transition « As stabilisée » - « Ga stabilisée » a été observée de façon semblable par Cho ([10], [13]) et Chang et coll. [6] travaillant, eux aussi, avec une seule cellule d'arséniure de gallium fournissant à la fois le gallium et l'arsenic. Dans ces conditions le flux de gallium, et donc la vitesse de croissance, restent faibles.

Pour obtenir des vitesses de croissance raisonnables il faut adjoindre une deuxième cellule comme source de gallium. L'existence des différentes surstructures n'est plus alors simplement fonction du rapport As_2/Ga et de la température du substrat, mais dépend aussi de la valeur absolue du flux de gallium. Chang et coll. [6] ont déterminé un diagramme tenant compte de ces trois paramètres et que nous avons en partie vérifié : les

trois domaines principaux sont toujours marqués par les surstructures c8 × 2 (stab. Ga) 3 × 1 (intermédiaire) et c2 × 8 (stab. As), mais l'extension du domaine intermédiaire varie comme la température du substrat et comme l'inverse du flux de gallium (*fig.* 9). L'importance de ces diagrammes du point de vue pratique est de déterminer une zone assez large où l'on pourra

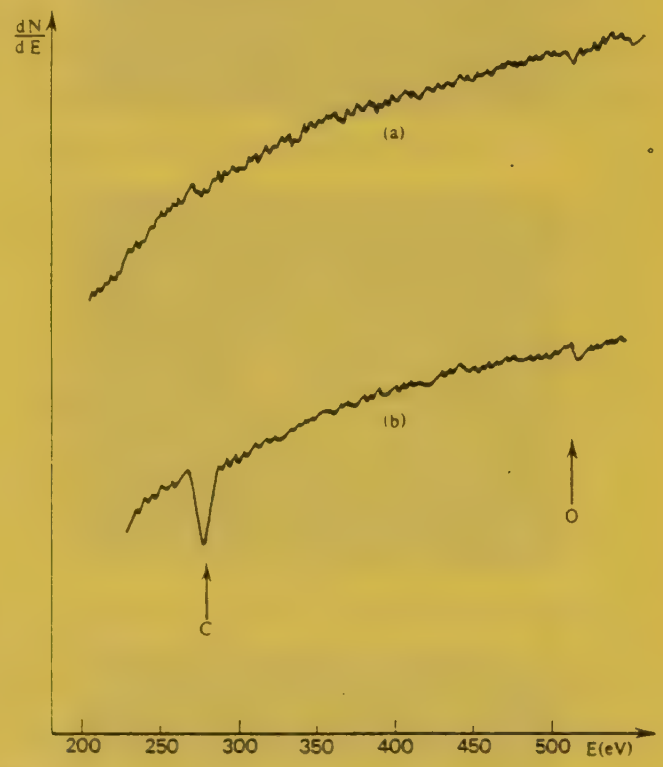


Fig. 10. — Influence de la stœchiométrie à l'interface de croissance sur la contamination de la couche :
(*a*) croissance « stabilisée arsenic »; (*b*) croissance « stabilisée gallium ».

assurer tout au long d'une épitaxie la même surstructure, tenant compte du fait que les couches obtenues avec une interface de croissance instable sont de mauvaise qualité.

Le choix de la surstructure de croissance est également important comme on pourra le voir au paragraphe suivant.

3.3.3. Influence de la stœchiométrie de surface sur la contamination et les propriétés de la couche

Une couche dont la croissance a été réalisée en « As stabilisée » semble peu sensible à la contamination comme le montre le spectre Auger de la figure 10 *a* pris après deux jours d'exposition aux gaz résiduels de l'enceinte. Par contre, lorsque la croissance a lieu en « Ga stabilisée » la contamination est très rapidement notable comme le montre la figure 10 *b*.

Ce résultat est à rapprocher de l'incorporation de carbone sur les sites arsenic pendant une croissance en « stabilisée Ga » signalée par Ilegems et coll. [14].

D'autre part, l'incorporation d'une impureté amphotère telle que le germanium agira sur les propriétés électriques du matériau différemment selon que la croissance aura été réalisée en « stabilisée gallium » ou « stabilisée arsenic » [15]. En effet, sur une surface stabilisée gallium le germanium se fixera préférentiellement sur les sites arsenic vacants, agissant ainsi comme accepteur, alors que sur une surface stabilisée arsenic ($\theta_{As} > 0{,}5$) il se fixera sur les deux types de sites présents, donnant un matériau compensé dont le caractère *n* sera imposé par l'excès de sites où il sera donneur.

La photoluminescence est une autre propriété qui dépend de façon très sensible du type de croissance réalisé : le rendement de luminescence est par exemple nettement accru lorsqu'on passe d'une couche stabilisée arsenic à une couche stabilisée gallium [16].

4. APPLICATIONS DE L'ÉPITAXIE PAR JETS MOLÉCULAIRES

4.1. Réalisation de dispositifs à semi-conducteur

Avec un système comme celui décrit précédemment on peut obtenir des couches de GaAs non dopés intentionnellement avec une concentration en porteurs libres de $n \simeq 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}$ de mobilité $7\,600\,\mathrm{cm}^2.\mathrm{v}^{-1}.\mathrm{s}^{-1}$ à 300 K [17]. Lorsque la source d'arsenic est de l'arsenic solide, au lieu de GaAs, on peut réaliser des couches de type *p* avec $p \simeq 2.10^{14}\,\mathrm{cm}^{-3}$ et $\mu = 360\,\mathrm{cm}^2.\mathrm{v}^{-1}.\mathrm{s}^{-1}$ à 300 K.

En vue d'application de l'épitaxie par jets moléculaires à la réalisation de dispositifs à semi-conducteur il est une opération indispensable que

nous n'avons pas discutée jusque-là : le dopage. En fait, le dopage reste le point faible de la technique EJM car beaucoup de dopants utilisés dans les autres méthodes d'épitaxie ne peuvent l'être ici par suite de leur faible coefficient de collage.

Ainsi on possède à l'heure actuelle un choix assez restreint de dopants relativement efficaces. Il s'agit essentiellement du germanium (*n* ou *p* selon le type de croissance effectué, comme nous en avons déjà discuté),

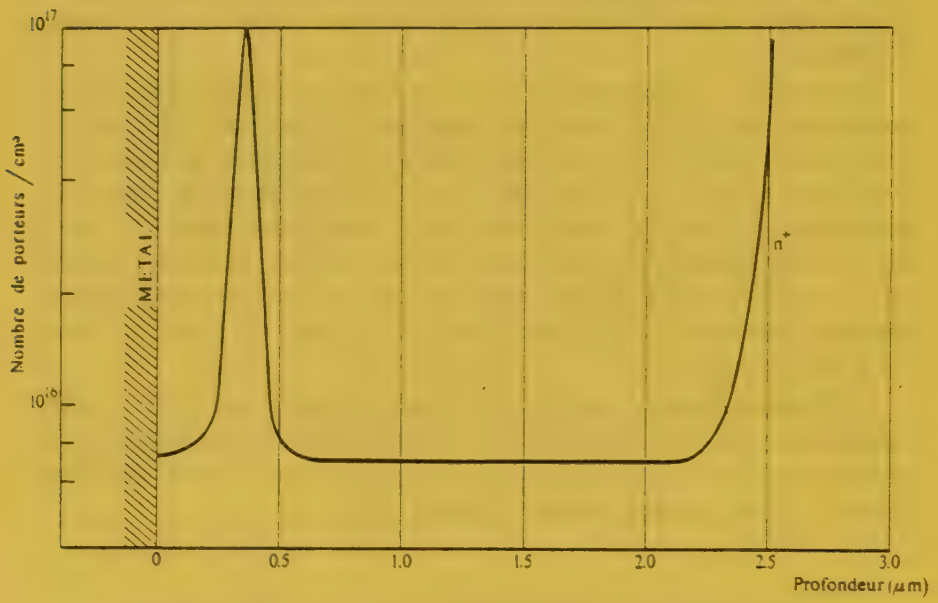


Fig. 11. — Profil « Lo-Hi-Lo » pour une diode IMPATT.

du silicium (*n*) [15], mais surtout de l'étain (*n*) ([13], [18]), du magnésium (*p*), ([13], [19]) et du manganèse (*p*) [14]. Malgré cet inconvénient, le contrôle précis du profil de dopage et de l'épaisseur des couches épitaxiées rendent la technique EJM intéressante pour la réalisation de deux types de dispositifs : ceux dont les caractéristiques dépendent de façon critique du profil de dopage et ceux qui nécessitent un contrôle précis de l'épaisseur de couches très minces.

A. Y. Cho a réalisé de façon systématique un grand nombre de dispositifs grâce à la technique EJM [17]. Nous citerons simplement ici quelques

réalisations qui paraissent les plus intéressantes. C'est le cas de diodes à avalanche hyperfréquences IMPATT (Impact ionization Avalanche Transit Time) à profil « low-high-low » (*fig.* 11) dont les performances sont remarquables (avec de telles diodes EJM fonctionnant à 11,7 GHz le rendement atteint 18 % pour une puissance de 3 W en sortie alors que le bruit mesuré est de 44 dB).

Des résultats également intéressants ont été obtenus par la technique EJM dans la réalisation de transitors effet de champ à barrière de Schottky [17] : les courbes I-V de tels dispositifs ne présentent pas de phénomène d'hystérésis, souvent observé lorsqu'ils sont réalisés par d'autres méthodes (ce phénomène serait lié à l'existence de pièges dus à une mauvaise qualité de l'interface).

Une des réalisations les plus délicates actuellement en matériaux semi-conducteurs est certainement la double hétérostructure $Al_xGa_{1-x}As$-GaAs-$Al_xGa_{1-x}As$ rencontrée dans certains lasers à semi-conducteur. La couche active GaAs devant avoir une épaisseur inférieure à 0,5 µm il était tentant, malgré la complexité d'une telle structure, d'essayer une réalisation en épitaxie par jets moléculaires. C'est ce qui a été fait par Cho et Casey [7] en utilisant un système de six cellules d'évaporation. Les caractéristiques du laser en continu réalisé en EJM sont similaires à celles des lasers obtenus par épitaxie en phase liquide.

On ne saurait conclure sur les applications de l'EJM aux dispositifs à semi-conducteur sans citer les réalisations d'Esaki et de son groupe sur les « hyper-réseaux ». En effet, on aborde là des systèmes irréalisables par des méthodes classiques puisqu'il s'agit de préparer une hétérostructure périodique dont la période est de l'ordre de 100 Å. Esaki et Tsu [20] ont prévu que le potentiel périodique d'une telle structure crée des « mini-zônes de Brillouin » qui correspondent à des bandes interdites et permises de faible énergie. Les propriétés de transport de l'électron sont ainsi fortement modifiées; en particulier, il peut apparaître des phénomènes de résistance négative pour de faibles tensions appliquées. Ces structures conduiraient à la réalisation de dispositifs électroniques ultra-rapides sans limitation de fréquence.

Des résistances négatives ont été mises en évidence par Chang et coll. ([5], [6]) sur une structure de cent périodes de couches GaAs-$Ga_{0,5}Al_{0,5}As$ d'épaisseurs respectives 60 et 10 Å. La croissance de couches aussi fines est contrôlée par un ordinateur commandant l'ouverture des obturateurs des différents flux utilisés.

4.2. Études de surface

Par rapport au germanium ou au silicium l'étude des surfaces des composés III-V fait intervenir une complexité supplémentaire : comme on l'a vu, la stœchiométrie à l'interface solide-vide est variable. Or, cette stœchiométrie influe sur la cristallographie, la réactivité et les propriétés électroniques de la surface. Les deux premiers points ayant déjà été abordés dans les paragraphes précédents nous ne discuterons ici que de l'influence de la stœchiométrie sur les propriétés électroniques de surface, en gardant présent à l'esprit le fait que ces différents aspects de la physico-chimie de surface sont nécessairement liés.

Un effet très direct de la variation de la stœchiométrie à la surface sur les propriétés électroniques du matériau a été considéré par Goldstein et Szostak dans un travail récent [21]. Il s'agit de la conséquence d'une variation de composition en surface d'un matériau $Ga_xIn_{1-x}As$, par évaporation préférentielle d'indium, sur ses possibilités à réaliser des photocathodes. Ces auteurs ont montré que la variation de composition constatée par spectrométrie Auger correspondait à une augmentation de 0,2 à 0,45 eV du gap ayant pour conséquence une barrière de 0,2 à 0,3 eV pour les électrons photoémis. Nous avons également observé des variations de composition en surface pour des matériaux quaternaires de type $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ en fonction de leur traitement thermique mais dont l'influence sur la valeur du gap en surface est moins évidente [22].

D'autre part, il est bien connu que, par suite de l'interruption des liaisons, la structure de bandes d'un métal ou d'un semi-conducteur n'est pas identique dans le volume et à la surface du matériau. Expérimentateurs et théoriciens ont essayé d'une part de mettre en évidence de telles différences et d'autre part d'en rendre compte théoriquement. Les deux voies semblent avoir évolué ensemble puisque actuellement, sur l'exemple de l'arséniure de gallium, on assiste à la publication de spectres d'énergie de surface expérimentaux [23] et théoriques [24] qui présentent sur l'essentiel un bon accord.

D'une manière semi-quantitative, Levine [25] a le premier prévu l'existence pour des semi-conducteurs de type MX (donc avec un certain caractère ionique) d'états électroniques de surface répartis sur des niveaux quasi-discrets situés dans la bande interdite, l'un près du haut de la bande de valence, l'autre près du bas de la bande de conduction. Ces états ont pour origine la rupture d'une liaison sur un atome X (arsenic par exemple)

pour les premiers et sur un atome M (gallium par exemple) pour les seconds. Le caractère ionique intervient par le fait que les états dus au défaut de liaison sur les atomes X sont des états occupés et donc donneurs, alors que les états d'origine analogue sur les atomes M sont vides donc accepteurs (*fig.* 12).

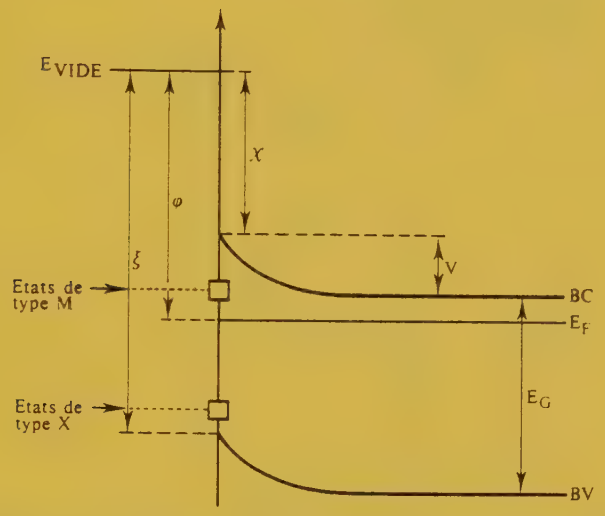


Fig. 12. — États de surface et paramètres caractéristiques d'une surface de semiconducteur III-V (MX) : φ travail de sortie; χ affinité chimique; ξ énergie d'ionisation; E_G énergie de la bande interdite; E_F énergie de Fermi; V courbure de bande; BV, BC bande de valence et bande de conduction.

Jusqu'à ces derniers mois, les expérimentateurs qui se sont intéressés aux composés III-V (GaP et GaAs essentiellement) ont étudié des surfaces dans un état de stœchiométrie variable selon le traitement subi mais qu'ils ne pouvaient ni préciser, ni contrôler. Or, d'après leur origine même, les « états de surface », ou du moins leur « population », doivent être contrôlés par la stœchiométrie en surface. Sur cette idée, Ludeke et Esaki [23] ont récemment pu entreprendre l'étude des états de surface sous différentes stœchiométries permises par l'utilisation de jets moléculaires. Par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons lents (Low Energy Electron-Loss Spectroscopy) ces auteurs ont en effet mis en évi-

dence des transitions interbandes faisant intervenir des états de surface et permettant de suivre leur évolution. La distribution de ces états de surface est en accord avec le modèle précédent (*fig.* 13).

Dans un travail préliminaire effectué avec l'appareillage simple installé sur le bâti d'épitaxie décrit plus haut, nous avons pu également mettre en évidence des pertes d'énergie subies par un faisceau d'électrons lents

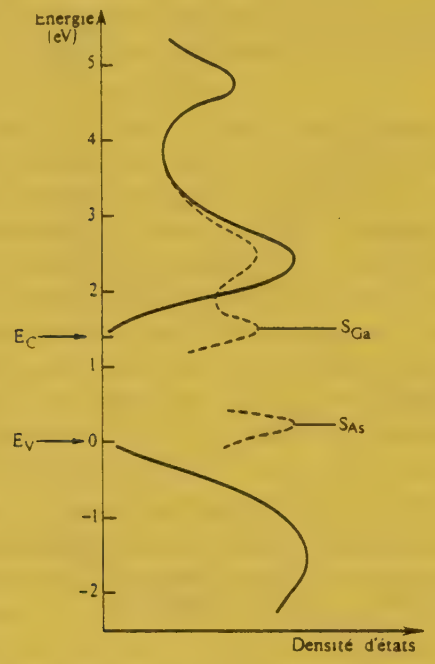


Fig. 13. — Densité d'états pour l'arséniure de gallium (schématique) en volume (trait plein) et pour une surface (Ī Ī Ī) (trait pointillé) d'après Ludeke et Esaki [23] : S_{Ga} et S_{As} états de surface déterminés sur des surfaces respectivement (Ī Ī Ī) — $\sqrt{19}$ (stabilisée Ga) et (Ī Ī Ī) — 2 (stabilisée As).

(de 100 à 250 eV) en interaction avec une surface (100) de GaAs. Certaines ont été interprétées comme résultant de l'excitation de plasmons de volume et de surface (les valeurs obtenues, $\hbar\omega_p$: 15,5 à 16 eV, $\hbar\omega_s$ = 11 eV sont en très bon accord avec les valeurs théoriques déduites du modèle à électrons libres : $\hbar\omega_p$ = 15,7 eV, $\hbar\omega_s$ = 11,1 eV) (*fig.* 14).

D'autres pertes également observées sont dues à l'excitation de deux plasmons de volume (2 $\hbar\omega_p$: 31,5 à 32 eV) et à des transitions interbandes analogues à celles décrites par les auteurs précédents : transition niveau 3 *d* du gallium → états vides de la bande de conduction ≃ 22 eV [26].

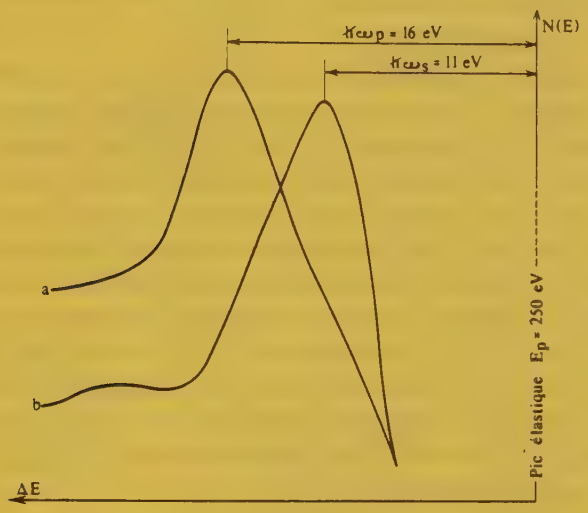


Fig. 14. — Différenciation des plasmons de volume et de surface :
(*a*) pic de perte d'énergie par rapport au pic élastique ($E_p = 250$ eV), le faisceau primaire étant en incidence perpendiculaire; (*b*) pic de perte d'énergie par rapport au pic élastique ($E_p = 250$ eV), le faisceau primaire étant en incidence rasante.

L'étude électronique de la surface en relation avec sa stœchiométrie, soit par des excitations collectives d'électrons (plasmons), soit par l'excitation de transitions faisant intervenir des états de surface, devrait permettre une meilleure compréhension des phénomènes d'adsorption en général et des mécanismes encore mal connus de la césiation en particulier. L'existence d'états électroniques de surface donneurs, dus aux liaisons rompues sur les atomes d'arsenic, doit par exemple jouer un rôle fondamental dans l'initiation de processus chimiques à la surface tel que l'oxydation. Ainsi le fait que l'oxygène se fixe préférentiellement sur les atomes d'arsenic expliquerait son comportement en fonction de la température, différant selon le stade de l'oxydation [27].

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'association des techniques des jets moléculaires et d'études de surface a permis de développer une nouvelle méthode de croissance épitaxiale de composés semi-conducteurs.

En ce qui concerne les applications à la réalisation de dispositifs à semiconducteur, l'EJM a démontré ses possibilités à réaliser des structures complexes telles que l'hyper-réseau d'Esaki ou le laser continu à double hétérostructure. Le premier dispositif composé de multicouches de période inférieure à 100 Å, n'a jamais pu être préparé par une autre technique de croissance. Par contre, le laser continu a été déjà fabriqué avec succès avec des couches préparées par épitaxie en phase liquide. La suprématie de l'EJM dans ce domaine n'est pas évidente. Une des raisons pourrait provenir de la difficulté de dopage dans l'EJM. D'après une publication récente [28], cette difficulté est surmontée par l'incorporation de dopants sous forme de jets d'ions de basse énergie. Ainsi l'utilisation simultanée de jets moléculaires et de jets d'ions ouvre une nouvelle voie de recherche offrant beaucoup de possibilités.

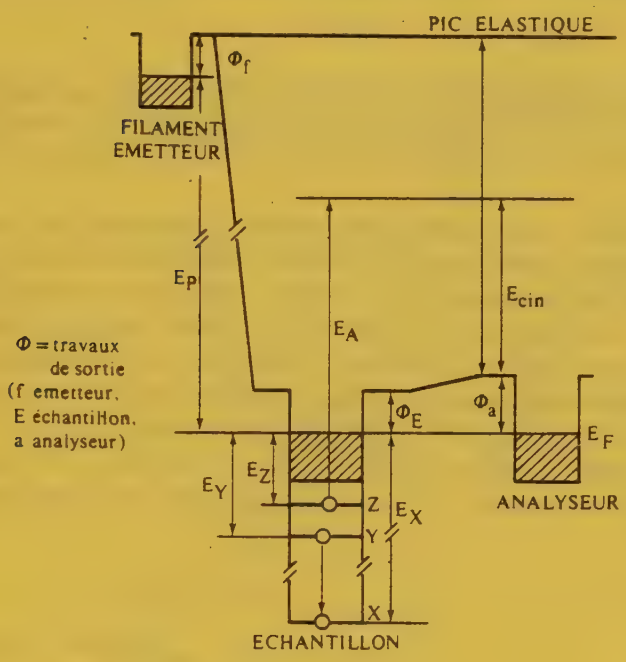
D'un point de vue plus fondamental, la technique des jets moléculaires permet d'une part l'étude des mécanismes de la croissance cristalline et d'autre part rend possible l'étude d'une surface sous différentes stœchiométries. Ce dernier domaine d'application devrait se développer rapidement entraînant ainsi une meilleure connaissance de la physico-chimie de surface des semi-conducteurs de type III-V.

ANNEXES

A. ÉLECTRONS AUGER

L'émission d'électrons Auger fait partie du phénomène d'émission secondaire d'une surface sous une excitation donnée. On utilise en général dans la spectroscopie Auger l'excitation d'un faisceau électronique de

quelques KeV focalisé sur la surface à étudier. L'émission d'un électron Auger se produit par auto-ionisation d'un atome ayant, au préalable, perdu un électron d'un niveau profond : un électron primaire d'énergie E_p peut en effet ioniser le niveau X de l'atome, la lacune ainsi créée étant



comblée par un électron d'un niveau supérieur Y^* (perturbé par l'ionisation) et la désexcitation de l'ion formé se faisant par transfert de l'énergie excédentaire à un électron d'un niveau Z^*. Si l'excès d'énergie est suffisant ($E_x - E_y^* \geqq E_z^* + \varphi_E$, φ_E travail de sortie de l'échantillon), cet électron sera éjecté dans le vide avec l'énergie cinétique :

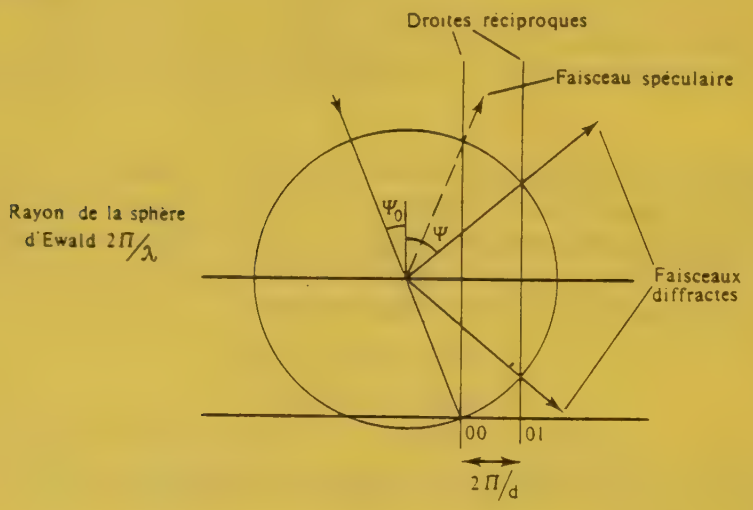
$$E_C = E_X - E_Y^* - E_Z^* - \varphi_a ,$$

où φ_a est le travail de sortie de l'analyseur du spectroscope utilisé (*voir* schéma ci-dessus).

Pour un analyseur donné, l'énergie E_C sera donc caractéristique d'une transition XYZ pour un élément chimique donné. Le fait intéressant pour l'étude des surfaces est la faible profondeur d'échappement des électrons Auger (de 5 à 20 Å). Ainsi on peut observer à l'aide de la spectroscopie Auger les quelques premiers plans atomiques d'un solide ...

B. EFFETS DE DIFFRACTION D'ÉLECTRONS LENTS PAR DEUX PLANS FAISANT UN ANGLE ENTRE EUX

Par suite de la très forte section efficace de diffusion des atomes pour les électrons de faible énergie, les effets de diffraction dus à la périodicité selon l'axe perpendiculaire à la surface observée sont atténués de façon extrême. On peut ainsi considérer, en première approximation, que la diffraction des électrons lents est bidimensionnelle, c'est-à-dire due à un objet bipériodique (plan). Le réseau réciproque d'un tel plan étant constitué par un ensemble de droites perpendiculaires à ce plan et passant par les nœuds d'un réseau défini par $\mathbf{a}_i^* . \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ ($\mathbf{a}^*$ vecteur réciproque, $\mathbf{a}$ vecteur direct, $i, j = 1, 2$) on peut faire la construction d'Ewald suivante :



Cette construction représente les conditions d'interférence constructive de Laüe pour une diffraction bidimensionnelle :

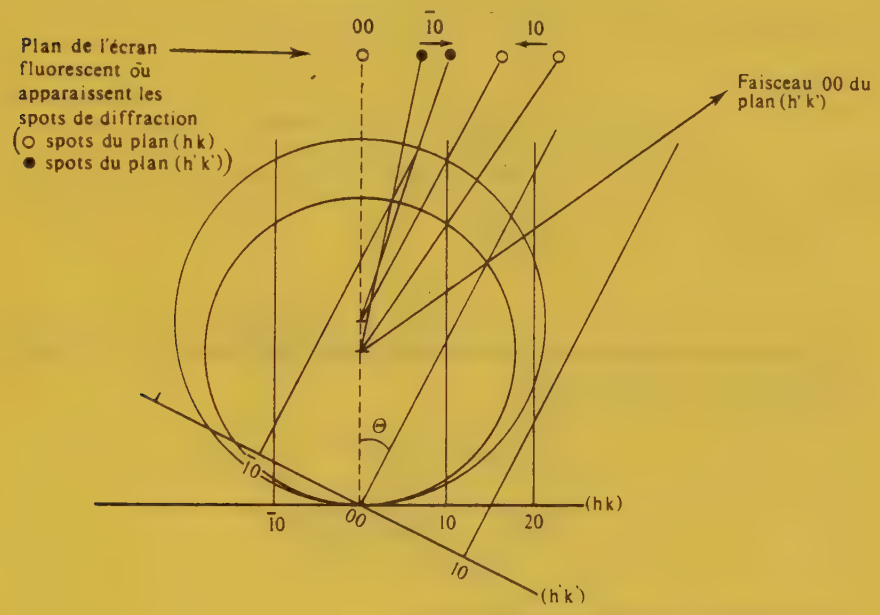
$$n\lambda = d(\sin\Psi - \sin\Psi_0)$$

avec $n = 1$.

Dans le cas qui nous intéresse cette construction se simplifie par le fait que le faisceau électronique incident est perpendiculaire à la surface et l'on a

$$n\lambda = d\sin\Psi.$$

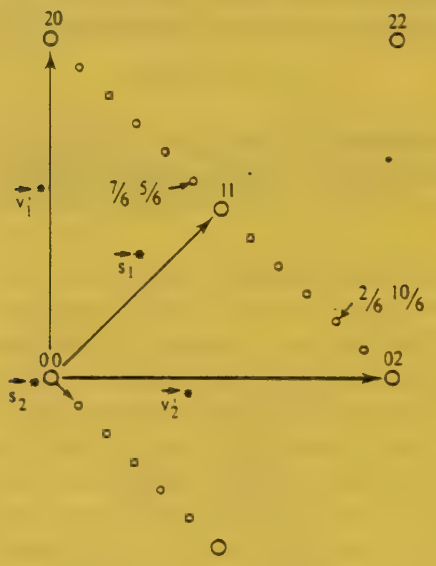
Si maintenant on reprend la construction précédente dans le cas de deux plans diffracteurs (hk) et $(h'k')$ faisant un angle θ entre eux et pour deux énergies différentes du faisceau incident, on obtient le schéma suivant :



On remarque que les taches de diffraction évoluent différemment lorsque l'énergie augmente (sphère d'Ewald plus grande) selon qu'elles proviennent du plan (hk) ou du plan $(h'k')$, chacune d'elle convergeant vers la tache 00 de son plan respectif. Un tel comportement dans un diagramme de diffraction fera donc incriminer un facettage du plan diffracteur.

C. NOTATION VECTORIELLE ET NOTATION DE WOOD

Nous prenons l'exemple de l'image de diffraction donnée à la figure 5 *a* schématisée ci-dessous :



On obtient les relations suivantes entre les mailles réciproques de volume $(\mathbf{v}_1^*, \mathbf{v}_2^*)$ et de surface $(\mathbf{s}_1^*, \mathbf{s}_2^*)$:

$$\begin{cases} \mathbf{s}_1^* = \dfrac{1}{2}\mathbf{v}_1'^* + \dfrac{1}{2}\mathbf{v}_2'^*, \\ \mathbf{s}_2^* = -\dfrac{1}{12}\mathbf{v}_1'^* + \dfrac{1}{12}\mathbf{v}_2'^*. \end{cases}$$

En utilisant la notation matricielle :

$$\mathbf{s}^* = G\,\mathbf{v}'^*,$$

avec

$$G = \begin{pmatrix} \dfrac{1}{2} & \dfrac{1}{2} \\ -\dfrac{1}{12} & \dfrac{1}{12} \end{pmatrix}$$

On peut remonter aux relations existant entre les mailles du réseau réel (relations entre s et v) :

$$\mathbf{s} = \tilde{G}^{-1}\,\mathbf{v}',$$

où G^{-1} est l'inverse transposé de G, c'est-à-dire :

$$\tilde{G}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -6 & 6 \end{pmatrix}.$$

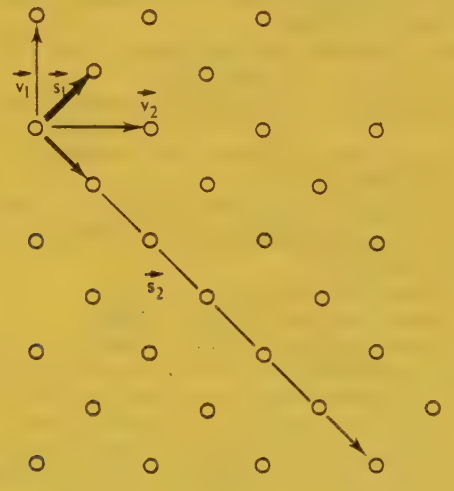
On a alors

$$\begin{cases} \mathbf{s}_1 = \mathbf{v}'_1 + \mathbf{v}'_2, \\ \mathbf{s}_2 = -6\,\mathbf{v}'_1 + 6\,\mathbf{v}'_2, \end{cases}$$

et en tenant compte du fait que $2\,\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1$ on obtient

$$\begin{cases} \mathbf{s}_1 = \dfrac{1}{2}\mathbf{v}_1 + \dfrac{1}{2}\mathbf{v}_2, \\ \mathbf{s}_2 = -\dfrac{6}{2}\mathbf{v}_1 + \dfrac{6}{2}\mathbf{v}_2, \end{cases}$$

d'où le schéma dans le réseau réel suivant :



En utilisant la notation de Wood [8] :

$$\left(\frac{a_1}{b_1} \times \frac{a_2}{b_2}\right)\xi,$$

où a_1, a_2 et b_1, b_2 sont les longueurs des vecteurs définissant respectivement les mailles de surface et de volume et ξ l'angle qu'elles font entre elles, et en choisissant comme axes de référence ceux marqués en traits forts sur la figure précédente, on obtient la notation très simple suivante : GaAs (100) $1 \times 6 - 45°$, pour la surstructure observée.

REMERCIEMENTS

Nous remercions la DRME pour le soutien financier à cette étude.

Nous remercions également toute l'équipe du laboratoire Matériaux monocristallins et notamment G. Morillot et J. Chaplart pour l'aide efficace qu'ils ont apportée à ce travail et A. Y. Cho (Bell laboratories) pour les discussions fructueuses que nous avons eu avec lui.

BIBLIOGRAPHIE

[1] J. R. Arthur, *J. Appl. Phys.*, vol. 39, 1968, p. 4032.

[2] K. G. Günther, *Z. Naturforsch.*, vol. 13, 1958, p. 1081 et *Compounds Semiconductors*, R. K. Willardson and H. L. Goering, Eds, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1962.

[3] J. R. Arthur et J. J. Lepore, *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 6, 1969, p. 545.

[4] A. Y. Cho, *Surface Sci.*, vol. 17, 1969, p. 494.

[5] L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard et R. Ludeke, *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 10, 1973, p. 11.

[6] L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard, R. Ludeke et G. Schul, *J. Vac. Sci. Technol*,. vol. 10, 1973, p. 655.

[7] A. Y. Cho et H. C. Casey Jr, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 25, 1974, p. 288.

[8] L. L. Chang et R. Ludeke, *Epitaxial Growth*, Part. A, J. W. Matthews éd., Academic Press, 1975, p. 37.

[9] E. A. Wood, *J. Appl. Phys.*, vol. 35, 1964, p. 1306.

[10] A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.*, vol. 42, 1971, p. 2074.

[11] J. R. Arthur, *Surface Sci.*, vol. 43, 1974, p. 449; C. T. Foxon, M. R. Boudry et B. A. Joyce, *Surface Sci.*, vol. 44, 1974, p. 69 et vol. 50, 1975, p. 434.

[12] A. Y. Cho et C. D. Hendricks, *J. Appl. Phys.*, vol. 40, 1969, p. 33.

[13] A. Y. Cho, *J. Vacuum Sci. Technol.*, vol. 8, 1971, p. S 31.

[14] M. Ilegems et R. Dingle, *Proc. Symp. GaAs and Related Compounds*, Deauville, France, 1974 (Inst. of Phys. London 1975); M. Ilegems, R. Dingle et L. W. Rupp Jr, *J. Appl. Phys.*, vol. 46, 1975, p. 3059.

[15] A. Y. Cho et I. Hayashi, *J. Appl. Phys.*, vol. 42, 1971, p. 4422.

[16] A. Y. Cho et I. Hayashi, *Solid State Electron.*, vol. 14, 1971, p. 125.

[17] A. Y. Cho et J. R. Arthur, *Progress in Solid State Chemistry*, G. Somorjai et J. McCaldin éd., Pergamon Press, vol. 10 (en cours de parution).

[18] A. Y. Cho et H. C. Casey Jr, *J. Appl. Phys.*, vol. 45, 1974, p. 1258.

[19] A. Y. Cho et M. B. Panish, *J. Appl. Phys.*, vol. 43, 1972, p. 5118.

[20] L. Esaki et R. Tsu, *IBM J. Res. Develop.*, vol. 14, 1970, p. 61.

[21] B. Goldstein et D. Szostak, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 26, 1975, p. 685.

[22] N. Sol, J. Massies, A. M. Huber, A. Doriath et N. T. Linh, Rapport n° 3, octobre 1975, DRME n° 74 34 463.

[23] R. Ludeke et L. Esaki, *Surface Sci.*, vol. 47, 1975, p. 132; *Phys. Rev. Lett.*, vol. 33, 1974, p. 653.

[24] C. Calandra et G. Santoro (en cours de parution).

[25] J. D. Levine et P. Mark, *Phys. Rev.*, vol. 144, 1966, p. 751; J. D. Levine et S. G. Davisson, *Phys. Rev.*, vol. 174, 1968, p. 911.

[26] J. Massies et P. Étienne, Résultats non publiés.

[27] J. Massies, P. Étienne, J. Chaplart et N. T. Linh, Rapport final, septembre 1975, DRME n° 74 34 296.

[28] M. Naganuma et K. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 27, 1975, p. 342.

A.I.2

UN SYSTEME DE JETS MOLECULAIRES ASSERVIS A UN SPECTROMETRE DE MASSE QUADRUPOLAIRE

Un système de jets moléculaires asservis à un spectromètre de masse quadrupolaire

P Etienne, J Massies et N T Linh
Laboratoire Central de Recherches Thomson-CSF, BP 10, 91401 Orsay, France

Reçu 4 avril 1977, présentation définitive 22 juin 1977

Résumé Nous décrivons un système permettant de réaliser des croissances épitaxiales par jets moléculaires (EJM). Nous proposons des améliorations pour les points suivants: une vanne sas permettant l'introduction des échantillons dans l'enceinte d'ultra-vide; un système de régulation des flux par un spectromètre de masse quadrupolaire est décrit. Dans le cas de la croissance de GaAs les flux sont maintenus constants à 1% près (Ga) et 3% près (As).

Molecular beam system controlled by quadrupole mass spectrometer

Abstract A molecular beam epitaxy (MBE) apparatus is described in which some improvements over earlier systems have been achieved. An isolation valve permits the introduction of samples without disturbing the ultra-high vacuum system. The beam fluxes are controlled by a quadrupole mass spectrometer; by this means beams of gallium and arsenic can be kept constant to within 1 and 3% respectively.

1 Introduction

La technique des jets moléculaires a été développée pour l'application à la croissance épitaxiale de semiconducteurs III–V par Arthur (1968), Arthur et Lepore (1969) et Cho (1969). Ce dernier auteur a montré que cette technique est d'utilisation relativement simple et convient à de nombreuses applications à des dispositifs hyperfréquences tels que diodes IMPATT (impact ionisation avalanche transit time), varactors (Cho et Arthur 1976) et particulièrement transistors à effet de champ (FET) à barrière de Schottky (Wood 1976, Cho *et al* 1977), ainsi qu'à des dispositifs optoélectroniques aussi complexes que le laser à double hétérostructure $Al_xGa_{1-x}As$–$GaAs$–$Al_xGa_{1-x}As$ (Cho et Casey 1974).

La technique consiste à faire interagir sur un substrat chauffé à une température convenable et dans une enceinte à basse pression résiduelle (UHV) des jets 'moléculaires' issus de cellules d'évaporation. Les problèmes majeurs rencontrés dans la réalisation d'un système d'épitaxie par jets moléculaires (EJM) découlent du principe même de la méthode.

Ainsi une des premières difficultés est de maintenir dans le système un vide résiduel aussi bon que possible pendant l'épitaxie, pour éviter notamment un dopage non intentionnel par les produits de dégazage des microfours des cellules d'évaporation. Pour cela il est nécessaire d'installer un ensemble à vide à grande vitesse de pompage. D'autre part, au cours d'une étude réalisée dans un système mis au point au laboratoire (Massies *et al* 1975, 1976a), nous avons remarqué que les phénomènes de dégazage étaient considérablement diminués si l'on évite une remise à l'air de l'ensemble cellules et microfours à chaque changement de substrat. L'utilisation d'un sas permet, comme nous allons le voir, une telle situation.

Le contrôle de la stoechiométrie à l'interface de croissance, qui joue un rôle essentiel dans les caractéristiques des dépôts obtenus (Cho et Hayashi 1971, Ilegems et Dingle 1974, Ilegems *et al* 1975, Massies *et al* 1976b) rend le problème de la régulation des flux important.

Pour la réalisation d'"hyper-réseaux', c'est-à-dire de couches d'épaisseur et de période très faibles (par exemple: GaAs 6·0 nm + GaAlAs 1·0 nm de période 7·0 nm), Chang *et al* (1973) ont utilisé un spectromètre de masse associé à un ordinateur. Nous proposons ici un système plus simple d'asservissement des flux à un spectromètre de masse pour la réalisation des couches classiques.

2 Description du système

Un schéma de l'ensemble réalisé est donné à la figure 1; l'implantation des différents appareillages sur l'enceinte UHV

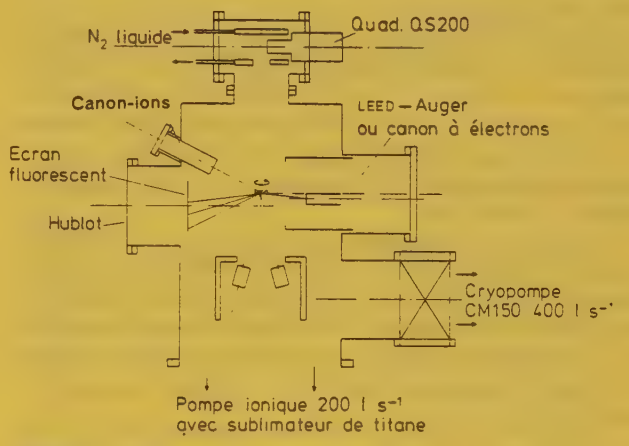


Figure 1 Vue de côté du bâti EJM.
Figure 1 Side view of the MBE system.

de base y est indiquée. Le pompage principal de l'enceinte est assuré par une cryopompe à hélium liquide de 400 l s^{-1} (CM150, L'Air Liquide) choisie notamment pour sa grande vitesse de pompage de l'argon utilisé dans la phase d'érosion ionique, nécessaire à une parfaite propreté du substrat avant épitaxie. Pour limiter les problèmes dus à leur dégazage, les cellules d'évaporation, au nombre de six, sont placées dans un piège à azote liquide dont l'arrière est en vue directe d'un ensemble sublimateur de titane pompe ionique (Riber, 200 l s^{-1}). (La sublimation de titane, dont les effets sont renforcés par un serpentin refroidi à l'azote liquide, est intéressante au niveau du pompage des produits de dégazage des cellules, oxyde de carbone notamment.)

L'implantation (figure 2) sur le système d'une vanne sas au niveau du porte-échantillon permet, outre une fréquence de dépôts élevée (un par jour), de maintenir le reste de l'enceinte en vide secondaire ($1{\cdot}33 \times 10^{-6}$ N m^{-2}) lors du changement de substrat. On évite ainsi une repollution des cellules et de leurs microfours pendant l'ouverture de l'enceinte, due notamment à l'oxydation très rapide du gallium et de l'arsenic. (Ces phénomènes ne sont pas totalement éliminés en réalisant la remise en pression du système avec de l'azote.) Le pompage

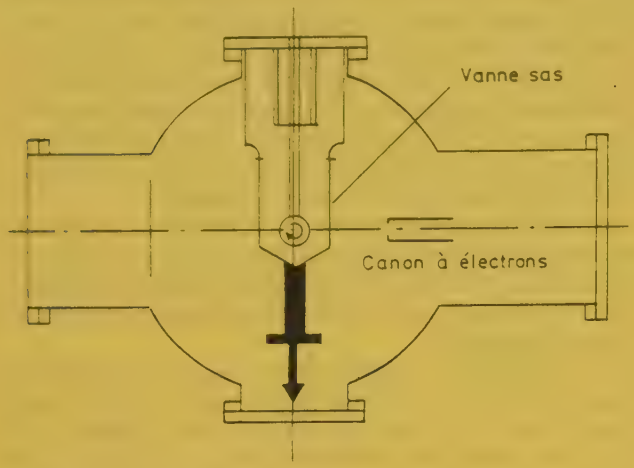


Figure 2 Vue de dessus du bâti EJM montrant la vanne sas.
Figure 2 Top view of the MBE system showing the isolation valve.

primaire est assuré dans le sas, comme dans l'enceinte, par des pompes à sorption (zéolithes), une petite pompe ionique (Varian, 8 l s^{-1}) permettant une descente en vide secondaire avant ouverture du sas.

Le reste de l'appareillage implanté sur la bâti d'épitaxie est classique: il s'agit essentiellement d'un canon à ions argon de faible énergie (Varian, 500 eV) permettant de compléter le nettoyage chimique du substrat avant épitaxie et d'une optique LEED–Auger quatre-grilles (Varian) pouvant opérer avec un canon à électrons axial à l'optique ou en incidence rasante par rapport à l'échantillon.

Le canon en incidence rasante est utilisé en spectroscopie Auger essentiellement pour vérifier l'état chimique du substrat, alors que le canon axial à l'optique quatre-grilles est utilisé soit en incidence perpendiculaire à l'échantillon pour obtenir les effets classiques de LEED, soit en incidence rasante (RED) pour permettre l'observation des effets de diffraction pendant la croissance de la couche.

3 Régulation des flux par spectrométrie de masse

Le premier intérêt du système mis au point est de permettre une régulation directe des flux émis par les cellules, évitant ainsi l'intermédiaire d'une mesure de température toujours problématique et délicate à corréler avec la quantité de matière émise par la cellule selon le type d'évaporation. En effet, s'il n'y a guère de problèmes pour réguler le flux de gallium issu d'une cellule de type Knudsen, il y a déjà des difficultés à réguler celui émis par une cellule chargée d'arsenic (à cause notamment de l'inertie de l'ensemble cellule/microfour à la faible température de fonctionnement 523–573 K). Ces difficultés augmentent considérablement quand on travaille avec des cellules ouvertes car le flux émis dépend aussi du taux de charge de la cellule. Or, l'utilisation de cellules ouvertes est intéressante pour obtenir des vitesses de croissance convenables (0·5 à 1 $\mu m\ h^{-1}$) pour une distance cellules–substrat de l'ordre de 150 mm.

Un autre intérêt du système, vis-à-vis d'une régulation classique par thermocouple, est de pouvoir réguler facilement un flux par rapport à un autre, flux de gallium par rapport à flux d'arsenic par exemple, ce qui permet de mieux contrôler la stoechiométrie à l'interface de croissance, dont on a déjà en introduction, signalé l'importance.

Le schéma général du dispositif utilisé est représenté à la figure 3. Le spectromètre de masse quadrupolaire (Riber, QS200)

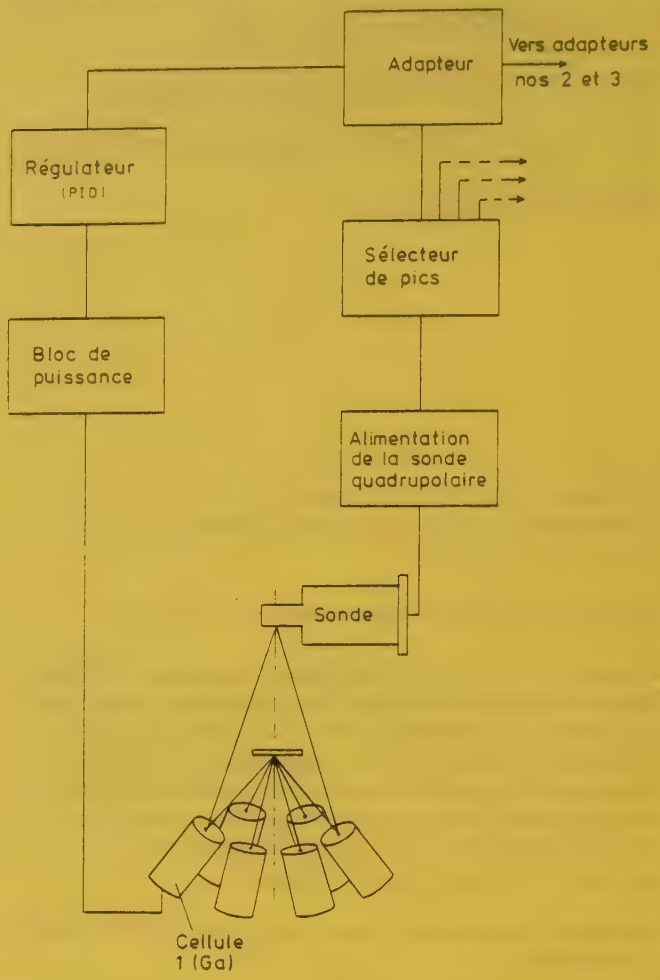


Figure 3 Schéma du contrôle des flux par le spectromètre de masse.
Figure 3 Diagram of the beam flux control involving the mass spectrometer.

est placé, comme l'indique la figure 1, dans l'axe des flux et est protégé par un piège à circulation d'azote liquide. Outre le quadrupole le système comprend un sélecteur de pics (Riber type MSP2), un dispositif adapteur et des régulateurs classiques à actions proportionnelle, intégrale et dérivée (PID). Le fonctionnement est simple: une partie des flux issus des cellules d'évaporation arrive dans la chambre d'ionisation du quadrupole. A la sortie du sélecteur de pics nous disposons de signaux d'amplitudes proportionnelles (0–10 V pour le sélecteur utilisé) à la hauteur des pics sélectionnés du spectre de masse.

Ces signaux sont traités dans chaque dispositif adapteur avant d'être injectés dans les régulateurs PID en remplacement des tensions normalement délivrées par des thermocouples. L'adaptation (figure 4) consiste à diviser les tensions des signaux délivrés par le sélecteur (R_1, R_2, R_3, P_1) pour les rendre compatibles avec les régulateurs utilisés (0–50 mV) et à les intégrer de façon convenable (C_1, C_2) pour éviter les fluctuations aléatoires du quadrupole (les signaux sont en effet réactualisés à chaque balayage du quadrupole). En prenant soin d'adapter les valeurs de la bande proportionnelle et des actions intégrales et dérivées de chaque régulateur aux réactions du système, on obtient une régulation des flux typiquement de 1% pour la gallium à ±3% pour l'arsenic.

Le contrôle du rapport de deux flux (par exemple, régulation du signal gallium par rapport au signal arsenic) s'effectue selon le schéma de la figure 5. Le flux d'arsenic (signal 2) est régulé

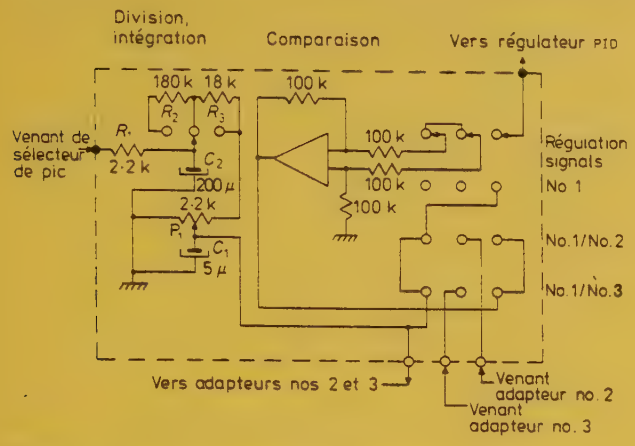


Figure 4 Détail du circuit de l'adaptateur.
Figure 4 The electronic circuit of the adapter.

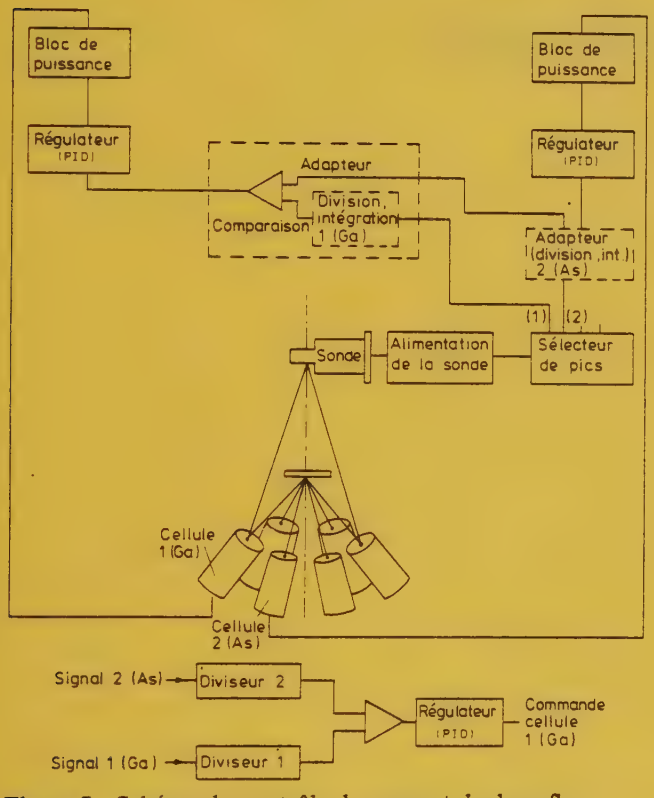


Figure 5 Schéma du contrôle du rapport de deux flux.
Figure 5 Diagram showing the control of the ratio of two beam fluxes.

comme nous l'avons décrit précédemment. Le signal 1 (Ga) est divisé et intégré puis comparé par l'intermédiaire d'un circuit opérationnel au signal 2 (As) divisé et intégré. A la sortie de l'ampli opérationnel on obtient la différence des signaux Ga et As qui est appliquée au régulateur. Ainsi à l'équilibre on a:

$$\text{Signal 1 (Ga)} \times \text{Division 1 (Ga)} - \text{Signal 2 (As)} \times \text{Division 2 (As)} = 0$$

soit:

$$\frac{\text{Division 2 (As)}}{\text{Division 1 (Ga)}} = \frac{\text{Signal 1 (Ga)}}{\text{Signal 2 (As)}}.$$

Un système de commutation permet de choisir parmi plusieurs modes de fonctionnement possibles (régulation du signal 1 seul, par rapport à 2, 3, . . .).

Notons enfin que le système est modulaire (un module sélecteur, un module adapteur et un module régulateur par cellule utilisée).

4 Conclusion

Le système décrit permet d'obtenir des épitaxies d'arséniure de gallium de quelques nanomètres à plusieurs micromètres d'épaisseurs, de dopage résiduel p de l'ordre de quelques 10^{15} cm^{-3} (mobilité 350 cm^2 V s) (Massies *et al* 1976a). Avec le dopage par l'étain, la concentration de porteurs libres peut être contrôlée entre 5×10^{16} et 10^{18} atoms cm^{-3}. Au niveau de 5×10^{16} atoms cm^{-3} la mobilité est de 5000 cm^2 V s à 300 K.

Grâce à l'asservissement des microfours à l'analyseur quadrupolaire, le système permet en outre d'étudier assez finement les effets de la stoechiométrie à l'interface de croissance sur les propriétés de l'épitaxie. Ce système de régulation de flux peut aussi être adapté à d'autres types de co-évaporation.

Remerciements

Nous remercions la Direction des Recherches et Moyens d'Essais pour l'aide financière apportée à cette étude, et J Chaplart pour sa participation à la conception du système.

References

Arthur J R 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 4032

Arthur J R et Lepore J J 1969 *J. Vac. Sci. Technol.* **6** 545

Chang L L, Esaki L, Howard W E et Ludeke R 1973 *J. Vac. Sci. Technol.* **10** 11–16

Cho A Y 1969 *Surf. Sci.* **17** 494

Cho A Y et Arthur J R 1976 *Progress in Solid State Chemistry*, vol 10 éd G Somerjai et J McCaldin (Oxford: Pergamon)

Cho A Y et Casey Fr H C 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 1258

Cho A Y, Dilorenzo J V, Hewitt B S, Niehaus W C, Schlosser W O et Radice C 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 346

Cho A Y et Hayashi I 1971 *J. Appl. Phys.* **42** 4422

Cho A Y et Hayashi I 1971 *Solid St. Electron.* **14** 125

Ilegems M et Dingle R 1974 *Proc. Symp. on GaAs and Related Compounds, Deauville, France: Inst. Phys. Conf. Ser. No.* 24

Ilegems M, Dingle R et Rupp L W Jr 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 3059

Massies J, Etienne P et Linh N T 1975 *Rapport DRME No.* 74 **34** 296

Massies J, Etienne P et Linh N T 1976a *Rapport DRME No.* 75 **34** 329

Massies J, Etienne P et Linh N T 1976b *Rev. Tech. Thomson–CSF* **8** 5

Wood C E C 1976 *Appl. Phys. Lett.* **29** 748

Journal of Physics E: Scientific Instruments 1977 Volume 10
Printed in Great Britain © 1977

ANNEXE CHAPITRE II

A.II.1

A PROPOS DE QUELQUES MODELES DE RECONSTRUCTION DE GaAs {001}

A PROPOS DE QUELQUES MODELES DE RECONSTRUCTION DE GaAs {001}

Les surfaces des semiconducteurs covalents sont le siège de reconstructions variées qui ont été intensément étudiées dans le cas du germanium et surtout du silicium. A ce titre la reconstruction 7 × 7 de la face {111} du silicium est tout à fait exemplaire : il est difficile de dénombrer études et modèles qui lui ont été consacrés. Comparativement les faces reconstruites de GaAs n'ont été que très peu étudiées (la face de clivage {011} récemment très étudiée n'est pas reconstruite à proprement parler, les atomes de la surface étant simplement relaxés par rapport à leurs positions de volume). Les quelques articles publiés seront cités au cours de la discussion qui suit.

Plusieurs mécanismes pouvant rendre compte de la reconstruction d'une surface de semiconducteur ont été proposés. Certains généraux, s'appliquant même aux métaux, d'autres plus particuliers et applicables aux semiconducteurs à caractère ionique. Parmi tous les mécanismes proposés, nous citerons, sans être exhaustifs :

1) Instabilité de la surface de Fermi, mécanisme général applicable aussi bien aux métaux qu'aux semiconducteurs ioniques ou covalents ;

2) Rehybridation des atomes de surface (dimérisation par exemple), ayant pour but notamment de saturer les liaisons rompues, mécanisme particulièrement adapté aux semiconducteurs covalents ou peu ioniques ;

3) Minimisation de l'énergie électrostatique de la surface, élimination partielle du dipôle et de la charge accumulée à la surface idéale, par formation de lacunes ou par facettage, mécanismes qui intéressent essentiellement les faces pôlaires de semiconducteurs à caractère ionique.

Dans le cas de GaAs {001} le premier mécanisme a été proposé par APPELBAUM et al. (1). Il est intéressant de rappeler ici les caractéristiques essentielles du modèle développé par ces auteurs qui représente une première tentative de détermination de la structure électronique de la surface {001}. Pour créer une telle surface, deux liaisons identiques doivent être rompues sur chaque atome de la structure (Fig. 1 a), Ga ou As selon la surface considérée ((001) ou $(00\bar{1})$). Les combinaisons paires et impaires des orbitales correspondantes donnent naissance à deux bandes d'états de surface de caractère différent. La combinaison impaire conduit à une orbitale de type p formant un "pont" entre les atomes de la surface (Fig. 1 b). La bande d'états correspondante est relativement large puisqu'elle s'étend sur plusieurs eV ($\sim$ 3 eV, voir référence 1). La combinaison paire est à l'origine d'une orbitale perpendiculaire à la surface et dirigée vers l'extérieur du matériau (état de type liaison "pendante"). La bande associée est d'énergie inférieure à la précédente et plus étroite (largeur d'environ 1 eV). La différence d'électronégativité entre As et Ga, et donc du potentiel d'attraction lié à chacun de ces atomes, a pour conséquence une variation de la position relative de ces deux bandes sur l'axe des énergies, lorsqu'on passe d'une surfage Ga à une surface As. Ainsi une bande interdite est ouverte entre les deux bandes précédentes dans le cas d'une surface terminée par des atomes Ga, alors que ces bandes se recouvrent partiellement lorsque les derniers atomes de surface sont As. Le caractère pôlaire de la liaison Ga - As se traduit également par une occupation différente de ces bandes selon la surface considérée. Pour une surface gallium, la bande de type liaison pendante est au 3/4 pleine (3/4 d'électron par liaison rompue), tandis que celle correspondant aux états de type pont, plus haute en énergie, reste vide. Par contre, pour une surface As la bande inférieure est entièrement pleine et la bande supérieure se trouve remplie au 1/4 (5/4 d'électron par liaison rompue). Dans les deux cas, le caractère métallique de la surface va avoir tendance à provoquer une évolution du système vers une distribution électronique de type

isolant à la surface. Cette instabilité métal-isolant peut être simplement reliée à une instabilité de la surface de Fermi. Cette dernière apparaît lorsqu'une nouvelle périodicité du réseau est susceptible de provoquer au niveau de Fermi un gap dans le spectre électronique (2). Par un effet JAHN-TELLER de bandes, les états occupés se trouvent alors abaissés en énergie, tandis que les états vides se trouvent séparés des précédents par l'ouverture d'une bande interdite, et repoussés vers les hautes énergies. Le processus est d'autant plus favorable que la densité d'état au niveau de Fermi est élevée, une grande quantité d'électrons trouvant ainsi leur énergie abaissée. De plus il est nécessaire que la zone de Brillouin associée à la nouvelle périodicité coïncide avec la surface de Fermi, les électrons remplissant alors complètement cette nouvelle zone.

Considérant que la bande de type métallique de la surface GaAs {001} non reconstruite est occupée aux 3/4 (surface Ga) ou au 1/4 (surface As), la reconstruction doit pour placer des électrons dans des bandes entièrement pleines, faire apparaitre une maille plus grande d'un multiple de 4. C'est le cas ici si l'on considère une reconstruction de type C (2 × 4) (Fig. 2), comme l'ont proposé APPELBAUM et al. (1). La surface de Fermi calculée par ces auteurs correspond très bien à la nouvelle zone de Brillouin ainsi définie (Fig. 3).

Malheureusement, si l'expérience montre bien que la reconstruction fait apparaître généralement des mailles plus grandes que la maille initiale d'un facteur multiple de 4 (cf. paragraphe II.3), la multiplicité maximum n'est pas le long de l'axe des liaisons rompues comme dans le modèle décrit ici ([110] pour la surface Ga). En effet, comme nous l'avons dit plus haut, c'est la multiplicité d'ordre 2 qui apparaît toujours selon l'axe des liaisons rompues. Ce fait est généralement associé à une dimérisation des atomes de surface dans la direction des liaisons rompues. APPELBAUM et al. (1) font d'ailleurs finalement remarquer que les distorsions que peuvent provoquer un tel phénomène (rehybridation) sont beaucoup plus considérables (plusieurs eV) que celles relatives à l'instabilité de la surface de Fermi (< 0,5 eV).

La stabilisation de la surface par un effet de dimérisation a été amplement discutée dans le cas de la surface Si(001) (voir par exemple ref. 3,4). Elle permet de rendre compte des reconstructions 2 × 1 (et parfois 4 × 2) observées dans ce cas. Dans le cas particulier de la surface GaAs {001} qui nous intéresse ici, un modèle de dimères doit pouvoir rendre compte des éléments expérimentaux suivants :

1) multiplicité d'ordre 2 suivant l'axe des liaisons rompues ;

2) quantité d'atomes Ga ou As variable à lasurface ($\theta_{As} \simeq 0,5$ pour la reconstruction C (2 × 8), $0 \leq \theta_{As} \leq 0,25$ pour la C (8 × 2)).

Avec un modèle simple de chaînes en zig-zag de dimères du type de celui représenté à la figure 4, on peut rendre compte de l'existence des mailles C (2 × 8) ou C (8 × 2), les plus classiquement observées pendant la croissance de GaAs {001}. Dans le cas de la figure 4, la structure de surface correspond au groupe d'espace plan C mm. Dans ce groupe 8 positions équivalentes sont générées à partir d'une position générale X,Y. Si l'on prend l'origine des coordonnées à l'intersection des plans miroirs, en plaçant par exemple un atome d'arsenic en X = 1/8 et Y = 3/16 (fractions de vecteurs de maille, voir figure 4) on obtient une maille C (2 × 8) correspondant bien à une occupation de 0,5 des sites As de surface. Le passage à la surface Ga fait tourner la surstructure de 90°, en accord avec l'observation expérimentale. On peut alors rendre compte d'un recouvrement $\theta_{Ga} = 1$ ($\theta_{As} = 0$) en plaçant les atomes Ga de surface en X = 1/8, Y = 3/16 et X = 3/8 et Y = 1/16 (8 positions équivalentes dans chaque cas).

Le premier point que l'on peut remarquer est que la haute symétrie du groupe d'espace utilisé ne permet pas une grande latitude dans le remplissage des sites de surface. D'autre part le modèle présenté ne fait intervenir que des variations de position des atomes de la dernière couche de surface. Ceci parait peu réaliste en particulier en ce qui concerne la couche adjacente

aux atomes de surface. La figure 5 représente un exemple d'une structure de surface où l'on a tenu compte de déformations dans les trois dernières couches d'atomes du matériau de façon similaire à celles proposées dans le cas du silicium (001) 2 × 1 par JONA et al. (3). Le groupe d'espace 2D est maintenant C m. Dans ce groupe, à un atome placé en position générale correspond 4 positions équivalentes. Ainsi si l'on place deux atomes en X = 1/8, Y = 7/40 et X = 3/8, Y = 3/10 (origine des coordonnées sur le miroir) on obtient un taux d'occupation des sites de surface de 0,5 (C (2 × 8) As) (Fig. 5), et un atome supplémentaire en X = 5/8 et Y = 7/40 porte ce taux à 0,75 (C (8 × 2) Ga). Une surface correspondant à une structure C (8 × 2) Ga avec un taux de gallium de 1 peut être également obtenue en plaçant les atomes de gallium en

X	= 1/8	Y	= 7/40
X	= 3/8	Y	= 3/10
X	= 1/8	Y	= 1/20
X	= 7/8	Y	= 3/40

A l'évidence, un tel modèle de dimères n'est pas unique et de nombreuses variantes peuvent être proposées. Cependant quelle que soit la répartition, la géométrie ou l'ordonnancement des dimères, l'application de tels modèles à des surfaces terminées aussi bien par des atomes As que Ga, nous paraît critiquable sur un point fondamental. Les dimères résulent d'une rehybridation des atomes de surface provoquant la formation de nouvelles liaisons covalentes. L'aptitude des atomes As et Ga à former des liaisons covalentes est probablement très différente et il n'y a donc aucune raison sérieuse pour penser que le même processus de dimérisation se produira entre atomes As et entre atomes Ga. C'est à notre avis une limitation importante des modèles de dimères appliqués à la surface GaAs {001}.

L'alternative à un modèle purement covalent est alors de tenir compte de l'ionicité du semiconducteur. Un modèle mettant l'accent sur le caractère ionique de la liaison Ga-As a été

proposé pour expliquer les reconstructions des faces polaires des composés de type wurtzite et zincblende par NOSKER et al. (5). Ce modèle est essentiellement basé sur la minimisation de l'énergie électrostatique (Madelung) accumulée à la surface par l'existence d'une couche complète d'atomes du même type (Ga ou As par exemple) et du fort dipôle qui en résulte. Cette minimisation est réalisée par l'enlèvement de 1/4 des atomes de la dernière strate atomique de la surface ou par l'adjonction de 1/4 de la strate suivante (atomes de type différent). Ce modèle permet de rendre compte assez simplement des surstructures observées sur la face GaAs {111} (2 × 2 et $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ - 23,4°). De façon plus générale, l'énergie électrostatique de Madelung permet de rendre compte d'un grand nombre de déformations structurales dans les composés fortement ioniques (6). D'un autre côté, l'approximation consistant à négliger la contribution de la covalence à l'énergie totale du système est difficilement justifiable dans des composés à caractère nettement covalent comme GaAs.

Finalement nous conclurons cette brève discussion en signalant une approche générale intéressante des processus de reconstruction des surfaces de semiconducteurs proposée par HARRISON (7) et basée sur le modèle de l'approximation d'orbitale liante (modèle LCAO consistant à négliger les éléments de matrice entre les états respectivement occupés et vides). Dans le cas de GaAs {001}, l'auteur propose un réarrangement atomique permettant d'éliminer à la fois une accumulation de charges à la surface et l'existence d'un dipôle important. Il est à remarquer que ceci est obtenu, dans le cas par exemple d'une surface As, en ajoutant 1/4 de plan atomique Ga de façon analogue à la règle proposée par NOSKER et al. (5) signalée précédemment (les atomes ajoutés se trouvent cependant en situation différente). On peut obtenir ainsi une reconstruction de type 1 × 4 schématisée à la figure 6. Notons que la charge des atomes est obtenue ici en considérant que chaque liaison contribue pour $1 - \alpha_p$ électrons, où α_p est un terme de polarité, dans le cas de l'atome métallique (Ga) et pour $1 + \alpha_p$ pour l'atome antagoniste (As). Ce comptage fait ainsi

intervenir de façon explicite la nature polaire de la liaison (α_p est pris égal à 0,5 dans le cas des semiconducteurs III-V). La charge des atomes en volume est ainsi de +1 pour l'atome Ga (+3, charge de valence, -4 × 0,5, charge de liaison) et de -1 pour l'atome As (+5 - 4 × 1,5). Nous avons indiqué les charges prises par les atomes de surface dans le cas de la configuration de la figure 6. Une telle configuration permet d'éliminer à la fois une accumulation de charge et l'existence d'un dipôle à la surface.

Il est intéressant de noter que dans ce modèle il est nécessaire de faire intervenir une perturbation du réseau sur plus de 3 couches atomiques pour rendre compte d'une plus large reconstruction (du type C (2 × 8) par exemple). Dans ces conditions, la surface peut être considérée comme formée par des *micro-facettes* de façon analogue au modèle de facettes {011} proposé par MATTES (8) pour expliquer les figures de croissance observées dans le cas des composés III-V. Il est finalement assez probable que ce soit là un mécanisme important à prendre en compte dans les reconstructions observées sur les différentes faces polaires de cette classe de semiconducteurs.

REFERENCES

(1) J.A.APPELBAUM, G.A.BARAFF et D.R.HAMANN
Phys.Rev.B 14, 1623 (1976)

J.A.APPELBAUM, G.A.BARAFF et D.R.HAMANN
J.Vac.Sci.Technol. 13, 751 (1976)

(2) P.DUCROS
Surface Sci. 10, 295 (1968)

E.TOSSATTI et P.W.ANDERSON
Solid State Commun. 14, 773 (1974)

(3) F.JONA, H.D.SHIH, A.IGNATIEV, D.W.JEPSEN et P.M.MARCUS
J.Phys.C 10, L 67 (1977)

(4) D.J.CHADI
J.Vac.Sci.Technol. 16, 1290 (1979)

(5) R.W.NOSKER, P.MARK et J.D.LEVINE
Surface Sci. 19, 291 (1970)

P.MARK
J.Vac. Sci.Technol. 10, 893 (1973)

(6) J.MASSIES
Thèse de 3ème Cycle, Université de Bordeaux I (1973)

(7) W.A.HARRISON
Surface Sci. 55, 1 (1976)
J.Vac.Sci.Technol. 16, 1492 (1979)

(8) B.L.MATTES
J.Vac.Sci.Technol. 13, 816 (1976)

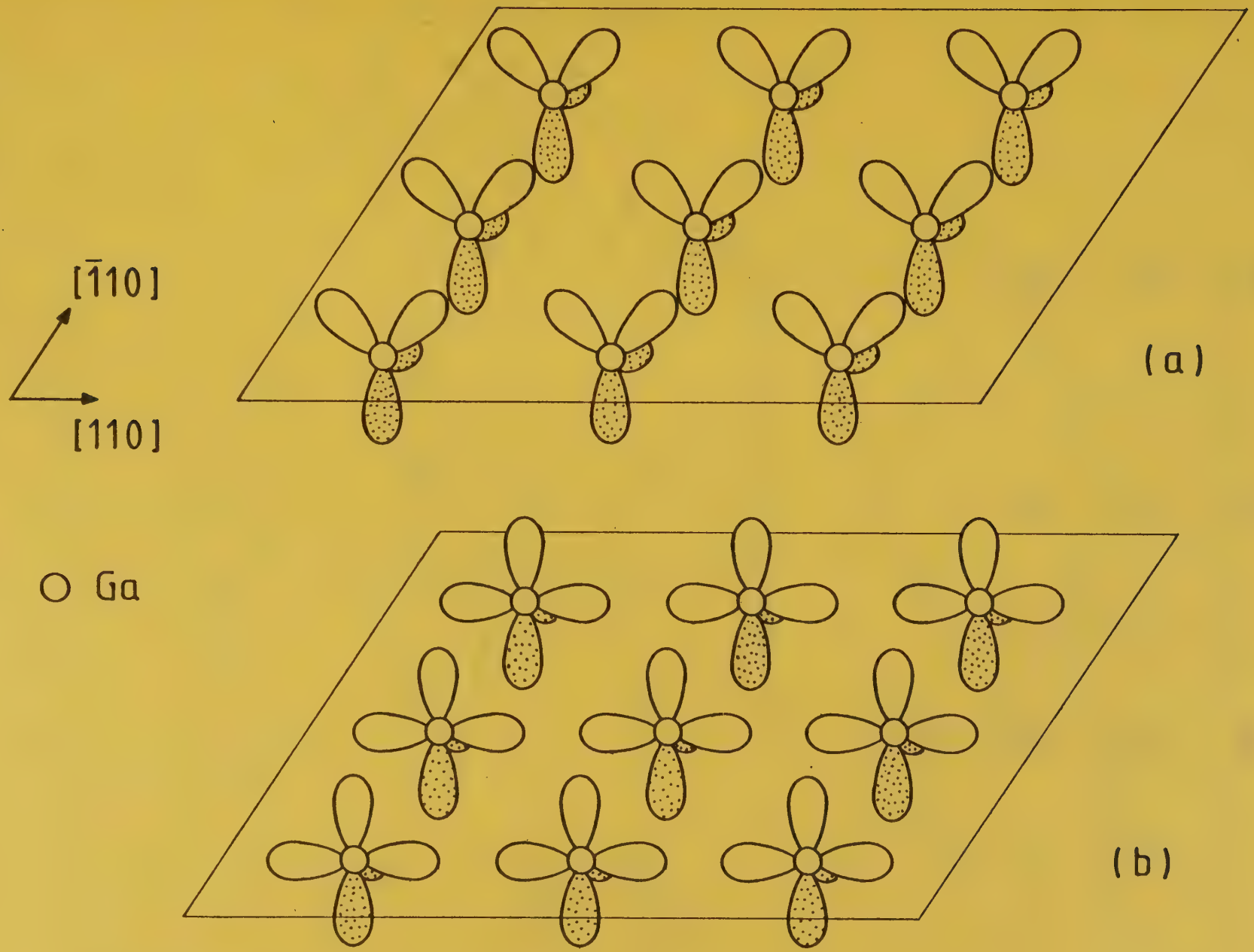
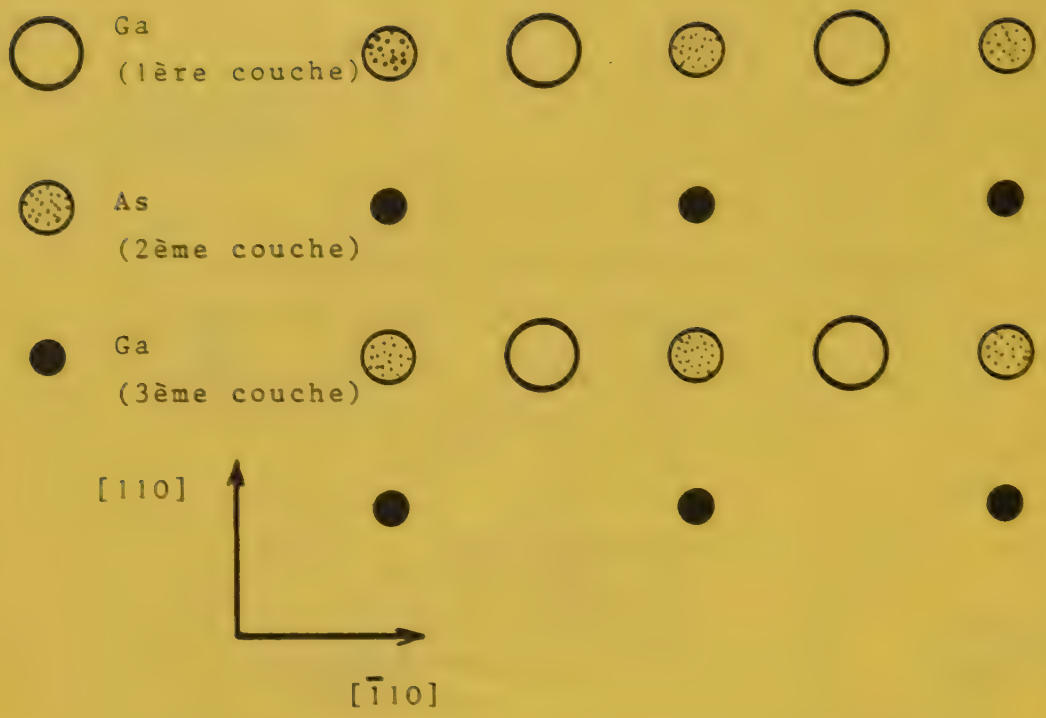
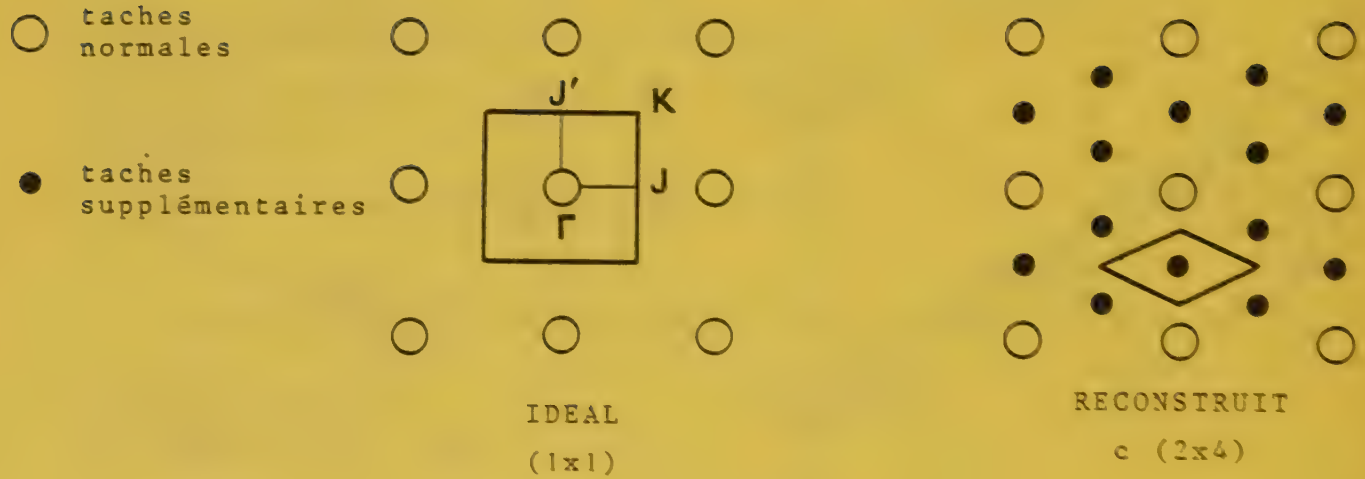


Fig. 1



RESEAU DIRECT IDEAL



IDEAL
(1x1)

RECONSTRUIT
c (2x4)

RESEAU RECIPROQUE DE GaAs (001)
(Les ZB sont indiquées)

Fig. 2

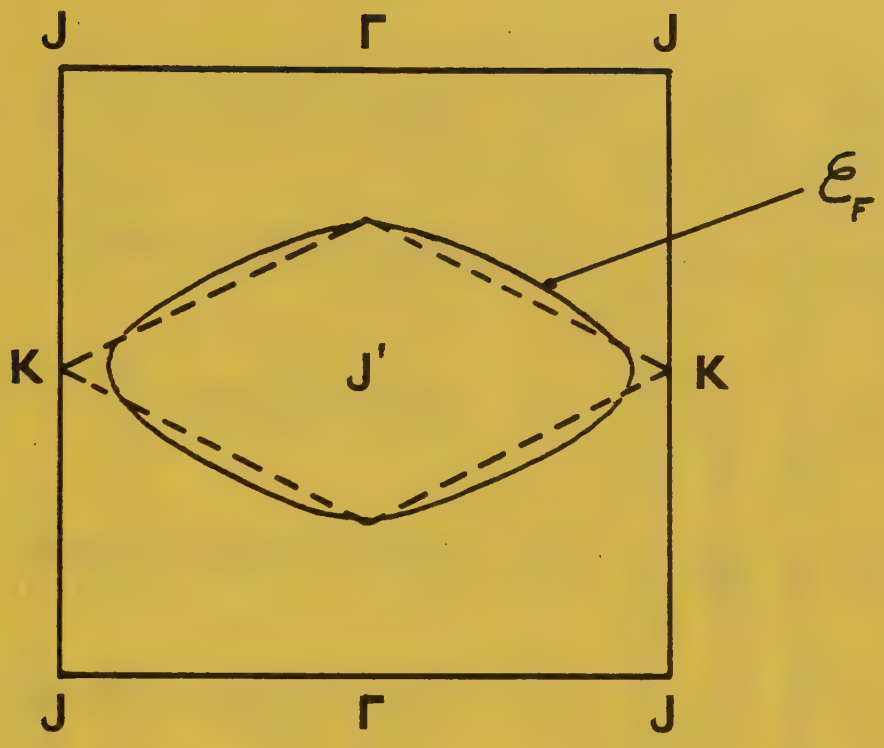
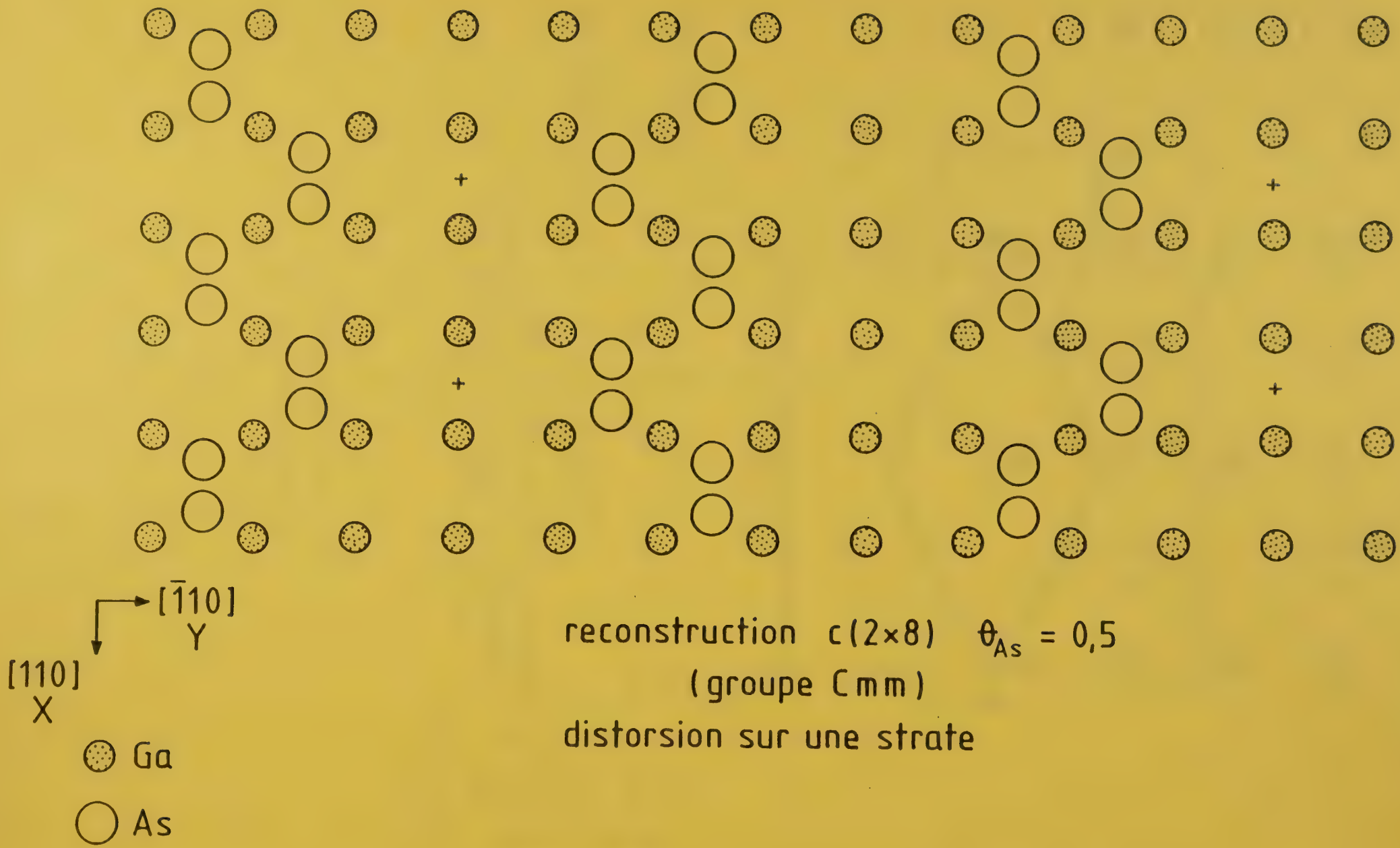


Fig. 3

SURFACE DE FERMI (ε_F) ET ZONE DE BRILLOUIN ASSOCIEE A UNE RECONSTRUCTION C (2x4) POUR GaAs (001) (D'après ref.1)

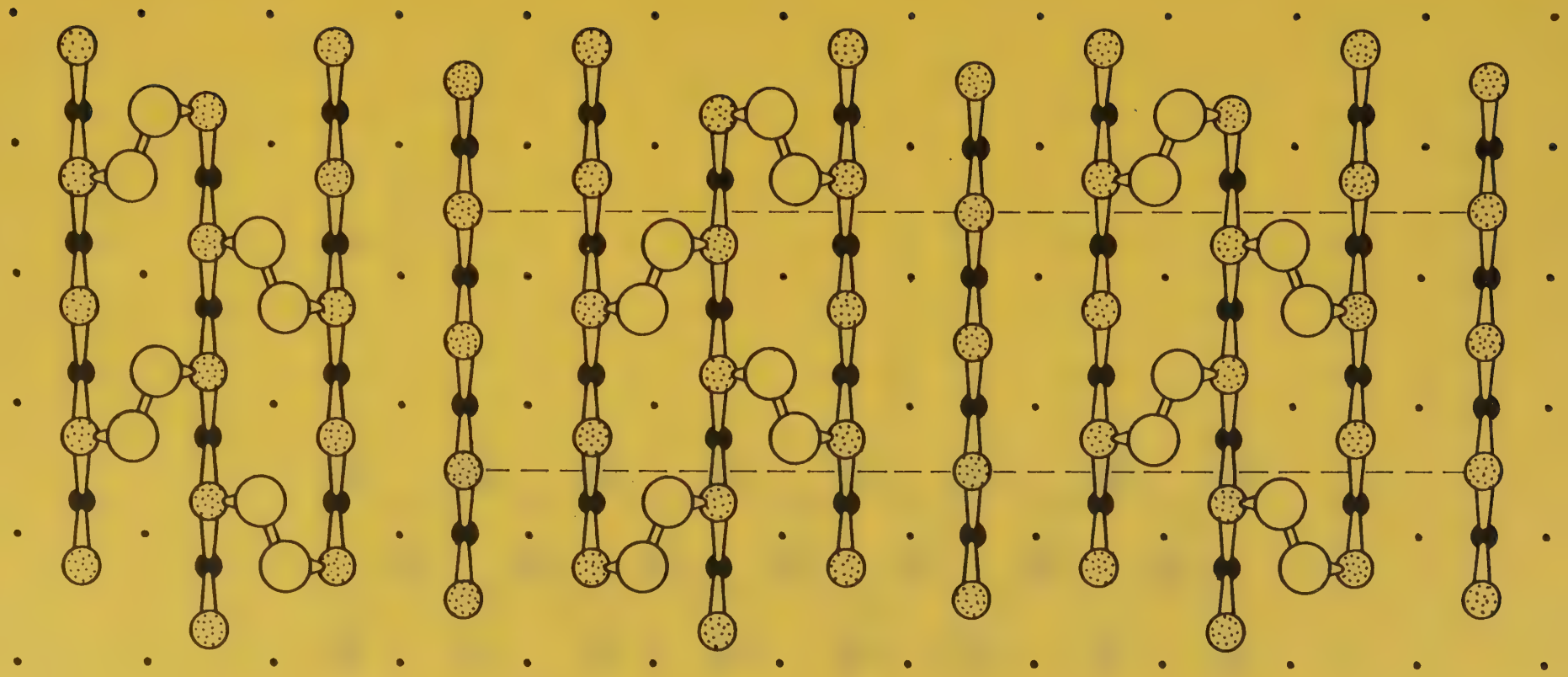


reconstruction c(2×8) $\theta_{As} = 0,5$

(groupe Cmm)

distorsion sur une strate

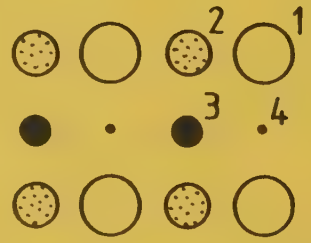
Fig. 4



reconstruction c(2×8) $\theta_{As} = 0,5$

(groupe Cm)

distorsion sur trois strates



configuration idéale

Fig. 5

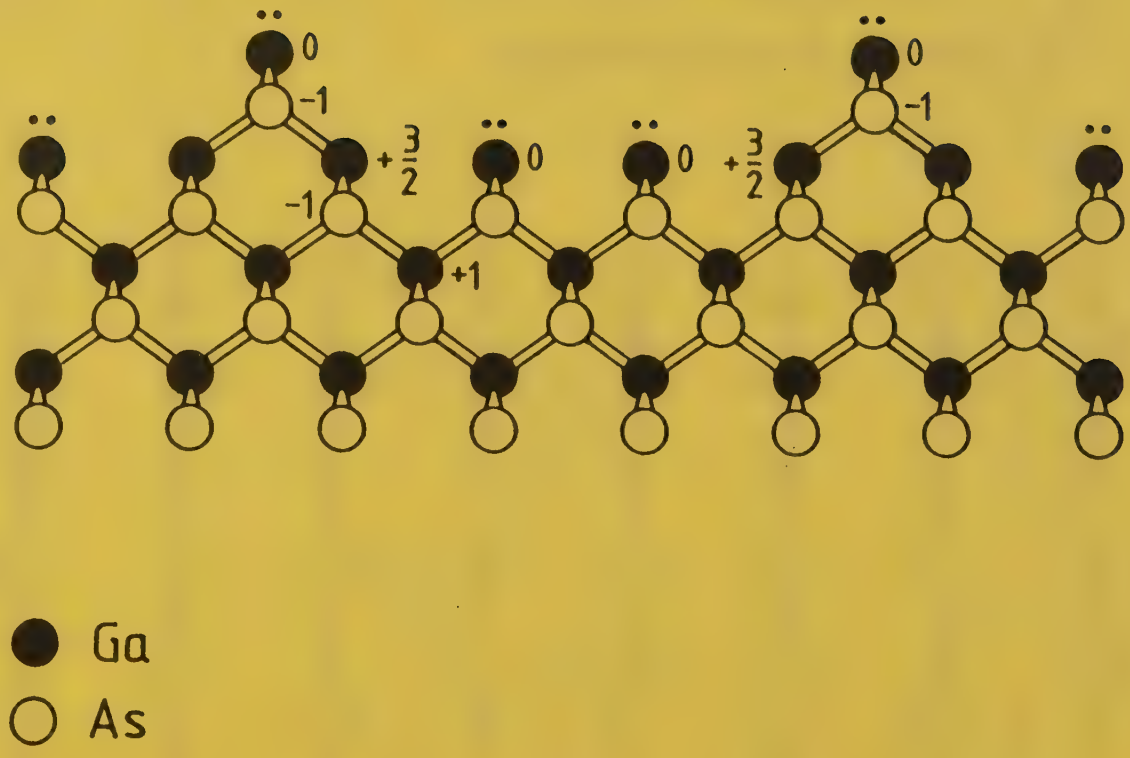


Fig. 6

A.II.2

ETALONNAGE DE L'ELECTRODE DE REFERENCE POUR LA MESURE DU TRAVAIL DE SORTIE D'UNE SURFACE GaAs {001} PAR LA METHODE DE KELVIN

THOMSON-CSF

L C R

ETALONNAGE DE L'ELECTRODE DE REFERENCE POUR LA MESURE DU TRAVAIL DE SORTIE D'UNE SURFACE GaAs (001) PAR LA METHODE DE KELVIN

Pour étalonner l'électrode de référence en tungstène polycristallin, nous avons comparé son travail de sortie à ceux de monocristaux W(110) et Mo(100), qui sont maintenant bien connus.

L'utilisation d'un monocristal W(110) nous a également permis de mettre au point une méthode de "nettoyage" de l'électrode de référence, également en tungstène.

1. Obtention d'un monocristal W(110) chimiquement propre

Avant d'être introduit dans l'enceinte ultra-vide, l'écnantillon W(110) subit un polissage mécano-chimique au Brome-Méthanol 0,7 %. Le spectre Auger de la figure 1a montre qu'il est alors essentiellement contaminé par de l'oxygène et du carbone. L'élimination de l'oxygène est obtenue simplement par chauffage à 2500° K. Ce chauffage est réalisé à l'aide d'un petit canon à électrons, placé à 3 mm en regard de la surface de l'échantillon porté à une tension de 2500 V.

Par contre, ce simple flashage est insuffisant pour éliminer le carbone. En effet, il est d'abord nécessaire de l'oxyder sous forme de CO ou CO_2 (1). Pour cela, une pression de 2×10^{-7} Torr d'oxygène est maintenue dans l'enceinte pendant environ 5 mn, l'échantillon étant simultanément chauffé à 2000° K. Puis il est de nouveau flashé à 2500° K, mais, cette fois, sous ultra-vide, comme précédemment pour l'élimination de l'oxygène. Après ce traitement, la propreté du monocristal W(110) est contrôlée par spectroscopie Auger. Le spectre obtenu (Fig. 1b) est comparable à celui que donne J.L. Desplat (2) pour la surface propre d'un monocristal de tungstène d'orientation (100). En particulier les rapports de la hauteur des pics du carbone (256 eV) et de l'oxygène (512 eV) sur la hauteur du

pic du tungstène (168 eV) sont identiques à ceux qu'il obtient. Le cliché de diffraction d'une surface W(110) propre est représenté à la figure 2a.

L'électrode de référence étant également en tungstène, nous avons utilisé la même méthode pour son nettoyage.

2. Etalonnage de l'électrode de référence

Chaque mesure de D.P.C. entre la tige vibrante et le cristal W(110) est effectuée juste après leur flashage respectif afin d'éviter leur contamination par l'atmosphère résiduelle. Dans ces conditions plusieurs mesures ont été effectuées avec les quatre montages possibles de la méthode de Kelvin (Cf. Ref. 3).

Une dizaine de mesures ont été faites pour chacun de ces montages. Les valeurs moyennes sont résumées dans le tableau I.

Application de la tension d'opposition \ Prise du signal	Echantillon	Electrode vibrante
Echantillon	- 0,340 eV	- 0,355 eV
Electrode vibrante	- 0,340 eV	- 0,355 eV

Tableau I : Valeurs de la D.P.C. $\Delta\phi^{R}_{W(110)} = \phi_R - \phi_{W(110)}$ obtenues avec les différents montages de la méthode de Kelvin

ϕ_R travail de sortie de l'électrode de référence

$\phi_{W(110)}$ travail de sortie d'une surface W(110).

Toutes les valeurs de $\Delta\phi^{R}_{W(110)}$ obtenues sont comprises entre - 0,330 eV et - 0,370 eV, nous pouvons donc conclure que :

$$\Delta\phi^{R}_{W(110)} = - 0,35 \pm 0,02 \text{ eV}$$

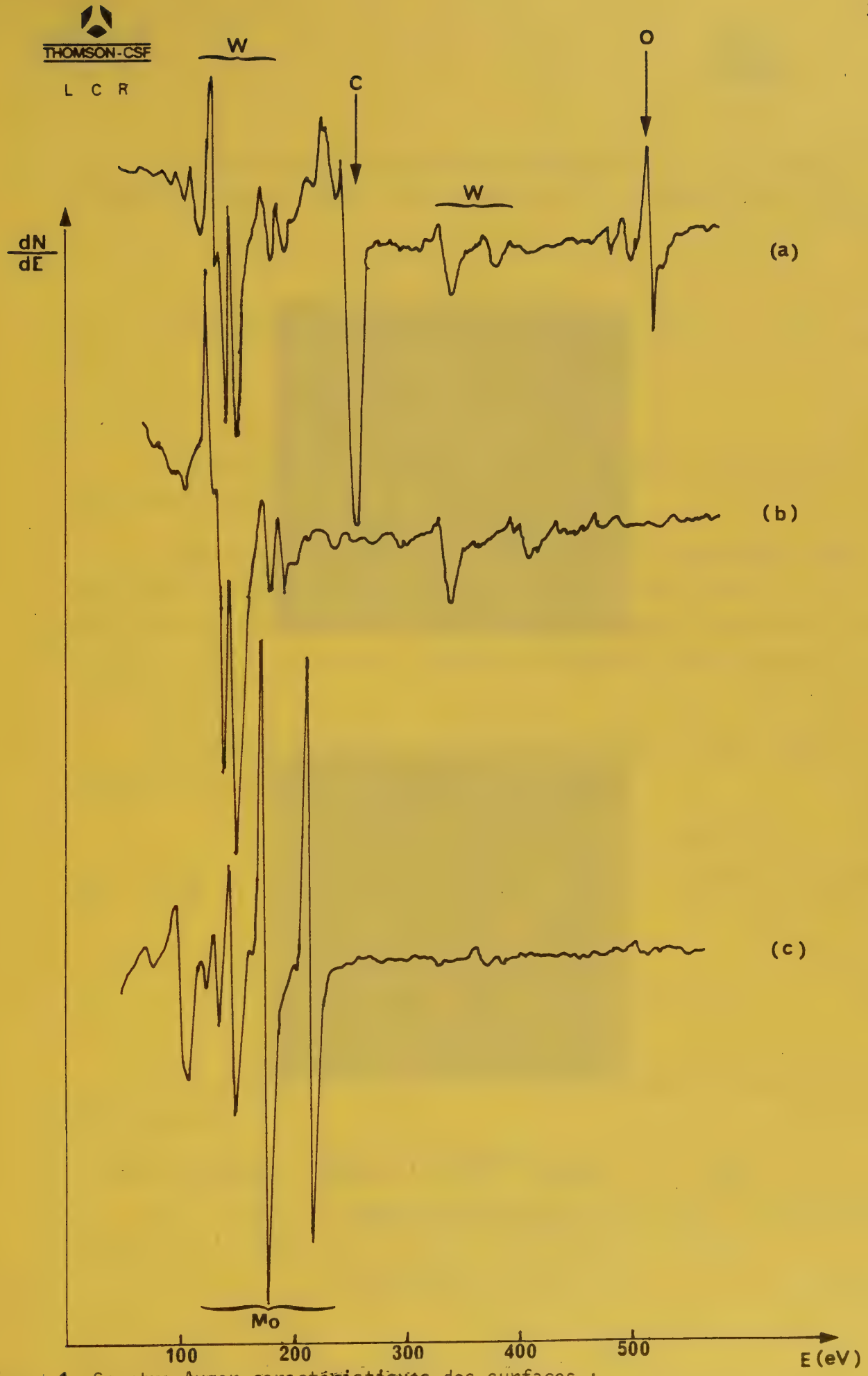


Fig. 1 Spectre Auger caractéristiques des surfaces :
a) W (110) polluée par de l'oxygène et du carbone
b) W (110) propre
c) Mo (100) propre

a

b

Fig. 2 Clichés de diffraction électronique

a- Surface W(110)

b- Surface Mo(100)

Une étude détaillée des valeurs récentes des travaux de sortie de nombreux éléments conduit H.B. Michaelson (4.) à retenir pour $\phi_{W(110)}$

$$\phi_{W(110)} = 5,25 \text{ eV},$$

ce qui donne pour valeur du travail de sortie de l'électrode de référence ϕ_R

$$\phi_R = 4,90 \pm 0,02 \text{ eV}.$$

Pour vérifier ce résultat, nous avons remplacé l'échantillon W(110) par un cristal Mo(100).

La méthode utilisée pour obtenir une surface chimiquement propre est la même que pour le tungstène, nous n'y reviendrons donc pas. Le spectre Auger relatif à cette surface après nettoyage est représenté sur la figure 1c. Le cliché de diffraction correspondant est celui de la figure 2b.

Les mesures de D.P.C. entre cet échantillon et l'électrode de référence ont donné :

$$\Delta\phi^R_{Mo(100)} = \phi_R - \phi_{Mo(100)} = 0,39 \pm 0,02 \text{ eV},$$

ce qui donne pour valeur du travail de sortie de la face (100) du molybdène :

$$\begin{aligned}\phi_{Mo(100)} &= \phi_R - \Delta\phi^R_{Mo(100)} \\ &= (4,90 - 0,39) \pm 0,02 \text{ eV} \\ &= 4,51 \pm 0,02 \text{ eV}.\end{aligned}$$

Cette valeur est très proche de celle également retenue par H.B. Michaelson (4)

$$\phi_{Mo(100)} = 4,53 \text{ eV}.$$

La valeur de 4,90 eV pour le travail de sortie de l'électrode de référence en tungstène polycristallin paraît donc convenable.

Références :

(1) J.A. BEDKER, L.J. BECKER et R.G. BRANDES,
J. Appl. Phys. 32, 411 (1961)
R.W. JOYNER, J. RICKMAN et M.W. ROBERTS
Surface Sci. 39, 445 (1973)

(2) J.L. DESPLAT
Thèse d'Etat, Université Paris Sud - Orsay
A-1245 (1974)

(3) P. DEVOLDERE
Thèse de Docteur Ingénieur
Université P. et M. Curie (1979)

(4) H.B. MICHAELSON
J. Appl. Phys. 48, 4728 (1977).

A.II.3

STOICHIOMETRY EFFECTS ON SURFACE PROPERTIES OF GaAs {001} GROWN IN SITU BY MBE

Surface Science 99 (1980) 121–131
© North-Holland Publishing Company

STOICHIOMETRY EFFECTS ON SURFACE PROPERTIES OF GaAs{100} GROWN IN SITU BY MBE

J. MASSIES, P. ETIENNE, F. DEZALY and N.T. LINH
Thomson–CSF Central Research Laboratory, PB 10, F-91401 Orsay, France

Received 7 December 1979; accepted for publication 29 January 1980

In this paper, we report results dealing with the effects of stoichiometry on surface properties of GaAs(001) layers grown by MBE. Three aspects of surface properties were investigated: crystallography, electronic properties and chemical reactivity. Surface crystallography was studied mainly by LEED. The reconstruction of the surface was found to be drastically dependent on the composition of the uppermost atomic layer, i.e. the surface stoichiometry. According to the arsenic surface coverage, many structures from the c(8 × 2) Ga rich to the (1 × 1) arsenic saturated surface have been observed. The influence of stoichiometry on surface electronic properties has been studied by electron loss spectroscopy (ELS) and contact potential difference (CPD) measurements. In the electron loss spectra, two peaks, at about 10.3 and 20.2 eV are very sensitive to the surface composition: they gradually disappear when the arsenic coverage increases, and consequently are associated with surface states on gallium atoms. On the other hand, the CPD measurements have shown that the variation of the work function with the arsenic surface coverage is not monotonic: in particular, an abrupt change of work function of about 300 meV occurs between the (1 × 6) and c(2 × 8) structures which are very similar as far as the arsenic surface coverage (about 0,5 and 0,6 respectively) is concerned. Therefore, it seems that the work function is strongly dependent on the atomic reconstruction occurring at the surface, and not only on its stoichiometry. The connection between stoichiometry and chemical reactivity of the surface is illustrated by the study of H_2S adsorption: a large difference (factor of 10^3) in sticking coefficient has been found between surfaces with different arsenic coverages.

1. Introduction

The concept of stoichiometry is a very old one since it comes from the rule proposed by Proust in 1801 on the finite ratios in which elements can react to form compounds. Following this rule "the stoichiometry" is the state of matter which corresponds to the association of atoms in a ratio according to the valence rule, i.e. for III–V compounds, one atom of the column III element bounded to one atom of the column V. Actually, the term of stoichiometry will be considered here in its more general meaning of chemical composition. In that broader sense, different states of stoichiometry can be associated with different ratios between atoms which interact, i.e. with changes in composition. Therefore, we can consider *bulk*

stoichiometry as well as *surface* stoichiometry, respectively associated with bulk and surface compositions. There are many ways by which stoichiometry at the surface can differ from its bulk value. First, there is a theoretical reason closely related to the crystallography of the considered compound: in the case of the zincblende structure, only {110} surfaces show the bulk stoichiometry, and therefore, are called *non-polar* surfaces. On the contrary, *polar* surfaces, such as the well known (111) and $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ surfaces, are planes which contain only one type of atoms (Ga or As respectively): clearly, these are the two limits between which the notion of stoichiometry has a meaning. On the other hand, changes in stoichiometry at the surface, may be induced by common physical treatments such as annealing or ion beam etching.

Heating effects on III–V compounds are quite well known: due to their non-congruent behaviour the group V element (As) evaporates preferentially above a critical temperature leading, for example, to an As depleted surface layer. The perturbation arising from ion bombardment of the surface is not so clearly understood, but it seems probable that the ion sputtering rate is different for Ga and As atoms. As we shall see below, these treatments (ion bombardment and annealing) are standard processes to prepare surfaces which are not cleavage planes, such as {100} and other polar faces of GaAs. It seems therefore that *surface stoichiometry* should be a parameter which strongly depends on the history of the considered III–V surface. The aim of the present paper is to report results concerning the study of relationships between surface stoichiometry and other properties of the {100} GaAs surfaces, such as crystallography electronic properties and chemical reactivity. The {100} surfaces have been chosen because, in additon to their practical interest for device applications, they are particularly convenient for such a purpose, since they can be terminated by either Ga or As atoms, depending on details of the preparation process.

2. Problems related to surface preparation of {100} GaAs

In the study of GaAs{100} surfaces, the first critical problem arises from the already mentioned fragility of III–V materials: how to obtain these surfaces in a well defined and unaltered state? A clean GaAs{100} surface can be obtained by ion bombardment (Ar^+, 100 to 500 eV). However, this treatment results in the formation of an amorphous layer at the surface, with probably some deviations from the initial stoichiometry due to a differential sputtering effect. Such a disordered surface can be rearranged by annealing at 500–550°C as it is demonstrated by the quality of the LEED pattern observed at this stage. However, as mentioned above, this annealing further increases the arsenic depletion at the surface.

Such a process of ion bombardment followed by annealing (IBA) is of general use for preparing semiconductor surfaces since the earlier work of Farnsworth et al. [1]. The efficiency of this treatment has been demonstrated recently by Mark et al.

[2] in the case of the {110} cleavage plane. They have found that the intensity versus voltage profiles of the LEED patterns are the same in both ion bombarded-annealed surface and UHV cleaved surface. However, it should be kept in mind that LEED characterizes only the periodic properties of the lattice, and not more general aperiodic defect structures. Therefore, LEED is not a sufficient investigation tool to provide a definite estimation of the quality of the preparation of semiconductor surfaces. Actually, the study of Schottky barriers has shown that on IBA prepared surfaces, the ideality factor n of the diodes becomes significantly larger than unity (1.5 to 2), even if the LEED pattern prior to metallization is the same as that of in situ grown {100} epitaxial layers or cleaved surfaces [3,4]. These high values for the n factor are closely connected with perturbations of the surface layer which may result from residual ion bombardment induced defects. Therefore to obtain {100} surfaces with intrinsic characteristics as unaltered as possible, it is necessary to avoid the IBA process by growing in situ epitaxial layers. Up to now, the most valuable technique for such a purpose, is the so-called molecular beam epitaxy (MBE). A detailed description of this elegant and relatively new technique is beyond the scope of this paper. Besides it has been the subject of some recent review papers, where details of the process are thoroughly described [6–10]. Hence, we shall only present briefly the MBE system in which this study was carried out and some general characteristics of the layers grown. Basically, it is a UHV He cryogenic pumped system (base pressure $<10^{-10}$ Torr) of the horizontal evaporation type, with two distincts levels: the epitaxial growth is performed in the lower level whereas surface studies are carried out in the upper one. The main facilities attached to the MBE system include a quadrupole mass spectrometer (placed within the line of sight of the molecular beam sources), reflection electron diffraction (RED) and low energy electron diffraction (LEED) systems, a cylindrical mirror energy analyser (CMA, used in both AES and ELS modes) and a Kelvin probe for contact potential difference (CPD) measurements.

The layers grown for this study were mostly n type doped with tin in the range 2 to 5×10^{16} atoms cm^{-3} with room temperature Hall mobility of about 5000 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$. However, for the CPD measurements (see below) a few layers were grown without untentional doping and therefore a p type material was obtained ($p \sim 5 \times 10^{14}$ atoms cm^{-3}, $\mu(300\ K) \sim 400\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$).

3. Correlation between stoichiometry and crystallography at the surface

Ideally, the {100} oriented surface is polar, i.e terminated in only one of the two lattice constituents (Ga or As). However, depending on the parameters of the epitaxial growth (temperature and As/Ga ratio in the incident fluxes) and on the thermal treatment of the sample after the growth, this surface may actually be obtained in a state of stoichiometry ranging between the two limiting cases of arsenic surface coverage $\theta_{As} = 1$ and 0. As indicated by the earlier work of Cho

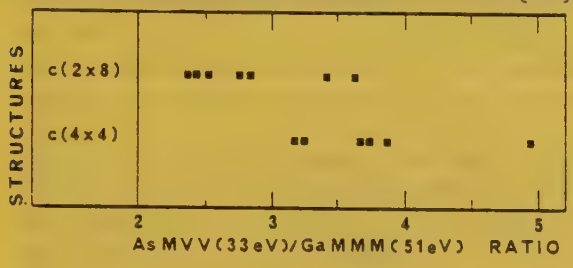
[11] the reconstruction of the {100} surface is closely correlated with the composition of the uppermost atomic layer, i.e. the above defined surface stoichiometry. Such a dependence between surface reconstruction and stoichiometry has been clearly demonstrated by Arthur [12] who found, by using a flash desorption technique, that desorption of 1.8×10^{14} As_2 molecules cm^{-2} is associated with the structural change $c(2 \times 8) \rightarrow c(8 \times 2)$ observed by Cho. From his measurements he deduced an arsenic surface coverage of 0.5–0.6 for the $c(2 \times 8)$ "As stabilized" surface and <0.1 for the $c(8 \times 2)$ "Ga stabilized". Recent measurements by Drathen et al. [13] in Auger spectroscopy have confirmed the Arthur's value for the $c(2 \times 8)$ surface whereas they slightly differ ($\theta_{As} = 0.2$) for the $c(8 \times 2)$. (We shall comment on this discrepancy later on.) Although the two previous structures are the most commonly reported for GaAs {100} surface in literature, there exist in fact other possible reconstructions in the same range of arsenic surface coverage and also beyond that range ($\theta_{As} > 0.6$). The structures we have observed during epitaxial growth for different temperatures of the substrate (and constant As and Ga incident fluxes) as well as after annealing under vacuum or arsenic pressure are listed on table 1 [14]. The values of arsenic surface coverage are those of Drathen et al. [13]. Our results have been obtained by LEED, the As and Ga incident fluxes being interrupted, and by RED during the epitaxial growth process.

These different observations are in general well correlated, however, as pointed out by Neave and Joyce [15], it is difficult to observe a pure $c(8 \times 2)$ pattern in LEED, i.e. after interrupting the growth and lowering the surface temperature (which probably induces an arsenic segregation at the surface). Thus, a composite 4×6 pattern interpreted as a superposition of 4×1 (or $c(8 \times 2)$) and 1×6 diagrams, is more likely observed in LEED. Such a difficulty in obtaining a pure Ga stabilized surface at room temperature may explain the minute discrepancy, mentioned previously, between the Arthur and Drathen et al. results (these last authors worked at room temperature) on the arsenic surface coverage of this surface. There

Table 1
Effects of surface stoichiometry on GaAs {100} surface reconstruction

Temperature range (°C)	Surface structure	Preparation mode	Surface coverage θ_{As} (after ref. [13])
650	$c(8 \times 2)$	MBE or annealing	0.22
600–550	(4×1)	of $c(2 \times 8)$	
600–550	(3×1)		
600–550	$c(6 \times 4)$		0.37
500–450	(1×6)		0.52
500–450	$c(2 \times 8)$		0.61
350–300	$c(4 \times 4)$	As adsorption or	0.86
150	(1×1)	annealing of (1×1)	?

Table 2
Different As/Ga Auger ratios observed for two GaAs {100} surface structures



is another observation which, in our opinion, limits the possible correlations between arsenic surface coverages deduced from Auger measurements and structures observed in LEED or RED experiments: for a given superstructure, the As/Ga surface atom ratio may vary significantly depending on details of its preparation process and particularly, on the annealing time at the observation temperature after the growth interruption. As an example, Auger measurements of the As $M_{IV,V}VV$ (33 eV)/Ga $M_{III}M_{IV,V}M_{IV,V}$ (51 eV) line ratio for the c(2 × 8) and c(4 × 4) structures are reported in table 2. As can be seen, there is an overlap of the intensity ratio of these two lines and, consequently, of the As/Ga surface atom ratio for the two structures. These results can be explained by considering that the arsenic atoms at the surface are not all involved in the observed reconstruction: some of them may simply be randomly distributed on the surface and their number may vary depending on the annealing time and details of the quenching of the sample before measurements. It is clear that considerable variations of the surface and below-surface stoichiometry may be caused by thermally induced out-diffusion of arsenic. Moreover, depending on both the annealing time and the rapidity of the quenching, *differences* in stoichiometry may appear between *surface* and *below-surface* layers. In particular, a situation with an excess of arsenic at the surface and an arsenic depleted layer near the surface may result from a prolonged annealing followed by a rapid quenching of the sample. However, these results do not remove the general connection between surface stoichiometry and surface structure. As a matter of fact, any structure reported in table 1 can be obtained simply by annealing the (1 × 1) As saturated surface. Therefore, by annealing under a continuously increasing temperature, it is possible to observe the whole structural sequence of the table 1. Since an increasing loss of arsenic is associated with the annealing treatment this behaviour is an additional evidence for the important role of the stoichiometry in surface reconstruction.

4. Stoichiometry and the electronic properties of the surface

The influence of stoichiometry on the electronic transitions near the surface was studied by low energy electron loss spectroscopy (LEELS). On the other hand,

the location of the Fermi level at the surface has been investigated by contact potential difference (CPD) measurements on surfaces with different arsenic coverages.

4.1. Loss spectra

The energy-loss spectra of some of the most characteristic surfaces reported above are shown in fig. 1. A complete discussion of these spectra does not lie within the scope of this paper. So, we shall only focus our attention on features related to changes in the arsenic surface coverage. It is precisely the case for the peaks near 20.2 and 10.3 eV. Both peaks decrease from the (4 × 1) Ga to the (1 × 1) As "rich" ($\theta_{As} \sim 1$) surfaces. The decrease of the ~20 eV loss peak was first reported by Ludeke and Koma [16]. They interpreted this decrease by assuming that the corresponding loss was due to a transition from the gallium 3d core level to an empty surface state band associated with gallium dangling bonds. The similar behaviour of the 10.3 eV loss with increasing arsenic surface coverage, seems to indicate that this loss is associated with a transition in which the final state is also in the empty gallium derived dangling bond state band. However, there is some uncertainty about the nature of the filled initial state. It lies probably around 9 eV below the valence

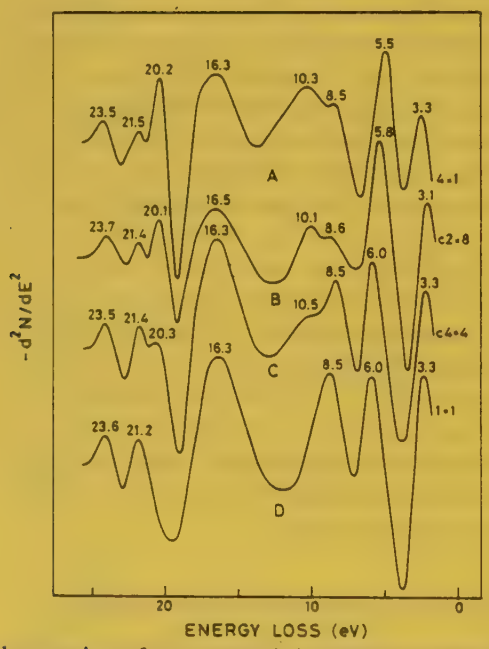


Fig. 1. ELS spectra: the arsenic surface coverage is increasing following the sequence A, B, C, D.

band maximum (VBM), and might be a deeper-lying surface state, i.e. back bond derived. Another explanation has been proposed for a similar loss feature (10.4 eV) on the GaAs{110} cleaved surface by Van Laar et al. [17]. They attribute this loss to the surface plasmon excitation. We are somewhat sceptical about such an interpretation since the surface plasmon corresponds to a well defined loss near 11 eV (which is very close to the value predicted by the dielectronic theory), as we have shown in a previous experiment by using a glancing incidence primary electron beam of 250 eV [8]. As pointed out by Ludeke and Koma [16] the surface plasmon loss decreases in intensity at lower primary energies and becomes indistinguishable from the background below 150 eV for an incident electron beam normal to the surface (as it is the case for the presented data).

The location of the gallium derived empty surface state band cannot be deduced with great accuracy from the 20.3 eV loss discussed above, although the 3d core level energy is well known, because of the strong excitonic character of the associated transition [8]. However, it is generally assumed that the surface exciton associated with this transition has an energy about 0.5 eV (see for example ref. [17]). Hence, the empty surface band probably lies near the conduction band edge.

4.2. CPD measurements

The LEELS study indicates that there are empty and filled surface states on the {100} oriented GaAs surfaces, but which lie respectively in conduction and valence bands. As regard the importance of surface states, specially those which are situated within the gap, for the understanding of interface related phenomena, we have undertaken a complementary study by CPD measurements on surfaces with different As/Ga ratios.

The CPD experiments were carried out with an electromagnetically driven tungsten rod. To avoid the effect of residual gas adsorption the tungsten rod is heat-cleaned up to 1800°C by electron bombardment before each measurement. This rod, calibrated with a W(110) crystal as a reference, has a stable work function of $\phi_{ref} = 4.90$ eV [19]. We shall first discuss results concerning the influence of volume doping on the Fermi level position at the surface. For more than twenty MBE layers tested, no significant work function changes were found between n and p type layers (with $n \sim 6 \pm 1 \times 10^{16}$ cm^{-3} and $p \sim 5 \pm 2 \times 10^{14}$ cm^{-3}), whatever the surface structure may be. This means that the Fermi level is pinned by a high density of surface states in the gap. To account for the fixation of the Fermi level at the surface it is necessary to assume the existence of two types of surface states within the gap. *Empty* intergap surface states, which act as *acceptor* states, may account for the Fermi level fixation and the associated band bending at the surface of n type layers, whereas the same phenomenon on a p type layer requires the existence of *filled donor-like* surface states. Clearly these states are very different in nature and position from those involved in surface electronic transitions and evidenced by the LEELS study. Besides, such a Fermi level pinning at the {100}

surface is very different from the situation observed on good {110} cleaved surfaces, since in this case it is now well established that the Fermi level remains at its bulk position [20]. However, it is of interest to note that bad cleavages give rise to large band bending and Fermi level pinning due to numerous defect associated mid gap surface states [20]. On these badly cleaved surfaces, the most prominent defects are due to the existence of steps, and the mid gap surface states are associated with atoms located at the upper corner of these steps [21]. Similar defects may occur on {100} surfaces due to the formation of {110} microfacets associated with a general surface rearrangement [19] or more simply due to steps arising from the 10–60′ misorientation from the ideal {100} plane currently obtained for practical reasons on the substrates used for epitaxial overgrowth. The Fermi level stabilization at the GaAs{100} surface can also be considered as a consequence of the existence of point defects induced by variations of the surface stoichiometry: a recent experimental investigation of III–V surfaces by Spicer et al. [22] has shown that electronic states associated with an arsenic surface vacancy (acceptor-like level) or a gallium surface vacancy (donor-like level) are situated in the band gap, respectively at 0.7 and 0.4 eV above the valence band maximum. These electronic levels may account for large band bending on both n and p type GaAs samples and so, for the surface pinning of the Fermi level.

Another striking characteristic of the CPD results is the *non-monotonic* work function variation with the stoichiometry, as shown in fig. 2. Clearly, the most

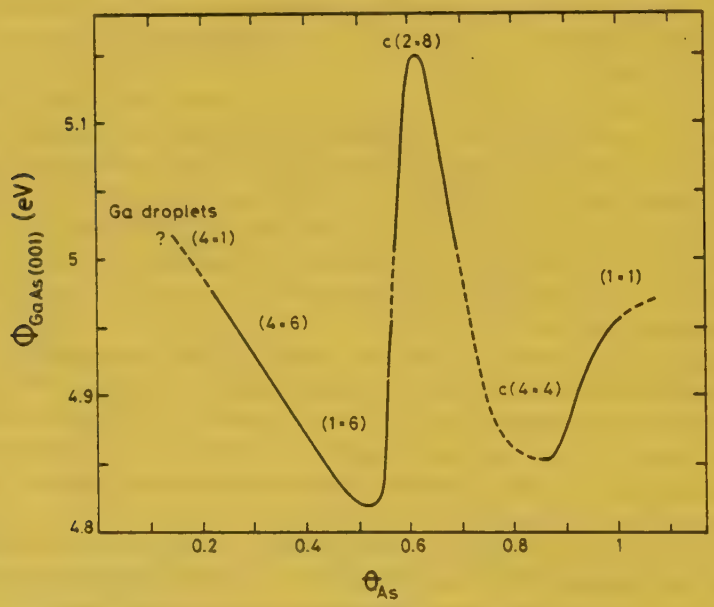


Fig. 2. Work function versus arsenic surface coverage [25].

prominent feature of this figure is the abrupt work function variation (~300 meV) for a very slight change in surface stoichiometry on both sides of the c(2 × 8) structure. Therefore it seems that the surface reconstruction plays an important role in the determination of the work function value of GaAs {100}. However, the greatest care must be taken in the interpretation of work function variations, since they may be due to the combined effect of change in band bending, via surface state density and position, and change in electron affinity, which strongly depends on the surface dipole [23]. So, the CPD measurements are not sufficient to understand what is the exact mechanism involved in the observed work function variation. Other measurements, such as those relating to the photoelectric threshold, may be useful for a more complete understanding of this variation.

5. Chemical surface activity versus stoichiometry

The last aspect of the connections between stoichiometry and surface properties we want to discuss briefly is concerned with surface chemical reactivity. Actually, it covers a large area of investigations. Our purpose here is just to produce, on the example of H_2S adsorption, an evidence for the strong effect that stoichiometry may have on the reactivity of the surface.

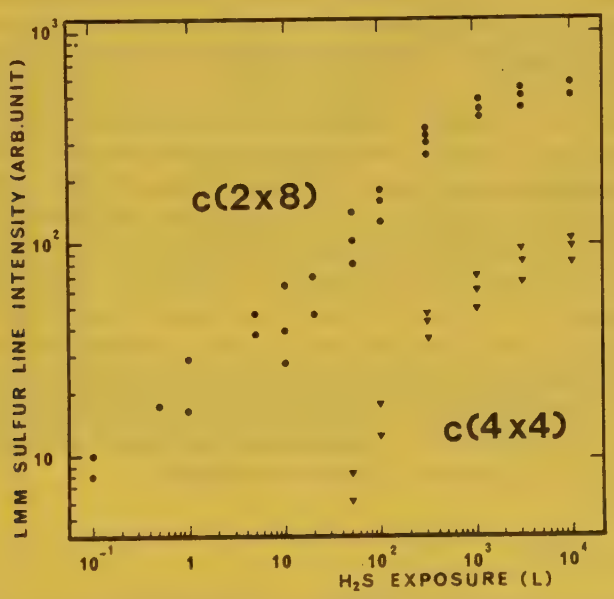


Fig. 3. Intensity of the LMM sulfur line as a function of H_2S exposure for the c(2 × 8) and c(4 × 4) initial surfaces.

We have studied the room temperature H_2S adsorption on the two well characterized c(2 × 8) and c(4 × 4) GaAs{100} surfaces, which have a significant difference in surface stoichiometry. In fig. 3 we report the observed variation of the Auger LMM sulfur line (152 eV) versus the H_2S exposure in langmuirs (1 L = 10^{-6} Torr s). The striking thing is that there is a factor of 10^3 between the initial sticking coefficients of the two surfaces. Thus the c(4 × 4) is found to be considerably less reactive for the considered adsorption process than the c(2 × 8). Moreover, the surface coverage at saturation seems to be different for the two surfaces [24]. These results can be taken as a direct evidence for a gallium–sulfur preferential bonding. Differences in sticking coefficient as well as in saturation coverage may be explained according to this assumption. However, we think that in this problem as well as in the Fermi level stabilization one, the effect of stoichiometry should not be only due to the difference between the number of arsenic and gallium surface atoms but also to the numerous point defects probably induced by this difference [26]. It is highly probable that these defects are involved in the H_2S adsorption process on GaAs{100} surface. They may in fact play also a key role in other adsorption phenomena such as oxygen adsorption. Consequently, the GaAs{100} surface reactivity may be very different from that of the defect free {110} cleaved surface.

6. Conclusion

The surface stoichiometry is a parameter involved, directly or indirectly, in all the properties of GaAs{100} surfaces.

The respective number of As and Ga surface atoms control the general phenomenon of reconstruction of the surface from the c(8 × 2) "Ga stabilized" to the c(4 × 4) and (1 × 1) "As rich" structures. Electronic surface transitions are also well correlated with the As/Ga surface atom ratio, whereas the observed pinning of the Fermi level at the surface is probably closely associated with surface defects. The latter may be point defects induced by the general non-stoichiometric nature of the surface (As or Ga vacancies) or extended defects, such as steps or micro-facets, due to deviations from the ideal {100} orientation or to a more complicated reconstruction phenomenon.

Finally, stoichiometry associated defects, as well as the nature of the terminating atoms at the surface (Ga or As), play also a dominant role in adsorption processes, such as H_2S adsorption, on the GaAs{100} surface. Moreover, the existence of such defects may be the reason for the different behaviour generally shown by {100} and defect-free {110} surfaces in adsorption processes.

Acknowledgements

The authors wish to thank Professor M. Balkanski and Dr. C. Sébenne for their constant interest and support. The financial support from the DGRST (contract No. 78-72-156) is also gratefully acknowledged.

References

[1] H.E. Farnsworth, R.E. Schlier, T.H. George and R.M. Burger, J. Appl. Phys. 26 (1955) 252; 29 (1958) 1150.
[2] P. Mark, P. Pianetta, I. Lindau and W.E. Spicer, Surface Sci. 69 (1977) 735.
[3] J. Massies, P. Dévoldère and N.T. Linh, J. Vacuum Sci. Technol. 15 (1978) 1353.
[4] A. Amith and P. Mark, J. Vacuum Sci. Technol. 15 (1978) 1344.
[5] In the case of in situ metal deposition on MBE layers ideality factors of Schottky diodes become very close to the unity (A.Y. Cho and P.D. Dernier, J. Appl. Phys. 49 (1978) 3328; J. Massies, J. Chaplart and N.T. Linh, Rev. Tech. Thomson–CSF 23 (1980) 281).
[6] A.Y. Cho and J.R. Arthur, in: Progress in Solid State Chemistry, Vol. 10, Eds. G. Somorjai and J. McCaldin (Pergamon, New York, 1975) p. 157.
[7] L.L. Chang and R. Ludeke, in: Epitaxial Growth, Part A, Ed. J.W. Matthews (Academic, New York, 1975) p. 37.
[8] J. Massies, P. Etienne and N.T. Linh, Rev. Tech. Thomson–CSF 8 (1976) 5;
P. Etienne, J. Massies and N.T. Linh, J. Phys. E10 (1977) 1153.
[9] A.Y. Cho, J. Vacuum Sci. Technol. 16 (1979) 275.
[10] K. Ploog, in: Crystals/Growth, Properties and Applications, Ed. L.F. Boschke (Springer, Heidelberg, 1979).
[11] A.Y. Cho, J. Appl. Phys. 42 (1971) 2074.
[12] J.R. Arthur, Surface Sci. 43 (1974) 449.
[13] P. Drathen, W. Ranke and K. Jacobi, Surface Sci. 77 (1978) L162.
[14] J. Massies, P. Dévoldère, P. Etienne and N.T. Linh, in: Proc. 7th Intern. Vacuum Congr. and 3rd Intern. Conf. on Solid Surfaces (Vienna, 1977) p. 639.
[15] J.H. Neave and B.A. Joyce, J. Crystal Growth 44 (1978) 387.
[16] R. Ludeke and A. Koma, J. Vacuum Sci. Technol. 13 (1976) 241.
[17] J. van Laar, A. Huijser and T.L. van Rooy, J. Vacuum Sci. Technol. 14 (1977) 894.
[18] G.J. Lapeyre and J. Anderson, Phys. Rev. Letters 35 (1975) 117.
[19] J. Massies, P. Dévoldère and N.T. Linh, J. Vacuum Sci. Technol. 16 (1979) 1244.
[20] G.M. Guichar, C.A. Sébenne and G.A. Garry, Phys. Rev. Letters 37 (1976) 1158.
[21] P. Masri, L. Soonckindt, J. Bonnet and L. Lassabatère, in: Abstracts 1st European Conf. on Surface Science (Amsterdam, 1978) p. 253;
D. Lohez, P. Masri, M. Lannoo, L. Soonckindt and L. Lassabatère, to be published.
[22] W.E. Spicer, P.W. Chye, P. Skeath, C.Y. Su and I. Landau, J. Vacuum Sci. Technol. 16 (1979) 1422.
[23] A variation of more than 400 meV in the value of electron affinity between the polar (111) Ga and $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ As faces of GaAs has been reported by W. Ranke and K. Jacobi, Solid State Commun. 13 (1973) 705.
[24] For a more detailed discussion, see J. Massies, F. Dézaly and N.T. Linh, J. Vacuum Sci. Technol., to be published.
[25] Data in the Ga rich part of fig. 3 must be taken with care because of the possible existence of little Ga droplets on the sample which can greatly influence the work function value.
[26] Vacancies at the surface may not be all involved in the reconstruction process, the remaining ones providing active sites for chemisorption.

A.II.4

WORK FUNCTION MEASUREMENTS ON MBE GaAs{001} LAYERS

Work function measurements on MBE GaAs(001) layers

J. Massies, P. Devoldere, and N. T. Linh

Thomson–CSF, Central Research Laboratory, B. P. 10, 91401 Orsay, France

(Received 26 February 1979; accepted 24 April 1979)

For the first time, we report contact potential difference (CPD) measurements, using the Kelvin vibrating condensor method, on GaAs (001) layers *in situ* grown by molecular beam epitaxy (MBE). By using a tungsten rod [calibrated with a W(110) crystal] as reference, absolute determinations of the work function have been done on several surface structures. The MBE layers used for this study were n-type tin-doped 5×10^{16} cm^{-3} ($\mu_{300\,K}\sim4500$ cm^{-2} V^{-1}s^{-1}) and p-type undoped 5×10^{14} cm^{-3} ($\mu_{300\,K}\sim380$ cm^{-2}V^{-1} s^{-1}) layers. For more than 20 layers tested, no significant work function differences were found between n-type and p-type layers of the same surface structure [$c(4\times4)$, $c(2\times8)$, (1×6). etc.]. However, important work function differences were observed between the different surface structures. The first result is interpreted as a Fermi level pinning by a high density surface state band ($>10^{12}$ cm^{-2}) and compares with recent theoretical and experimental investigations, whereas possible changes in electron affinity due to surface dipole variation with the surface reconstruction are taken into account in the discussion of the second result.

PACS numbers: 73.30. + y, 68.20. + t, 68.55. + b, 07.50. + f

I. INTRODUCTION

During the last several years, considerable interest has been focused on the surface and interface electronic properties of the semiconductors, in connection with the existence of a surface or an interface potential.[1] Until recently, the fixation of this potential in the case of the metal/III–V semiconductor interface (Schottky barrier) was closely correlated to the existence of a band bending (surface potential) on the semiconductor surface prior to metallization: the position of the Fermi level at the surface was thought to be fixed by intrinsic surface states before the metal contact occurs.[2,3] However, the recent studies of the free GaAs(110) surface and its intimate contact with metal, have been shown that there is no obvious relation between intrinsic surface states on the semiconductor and the Schottky barrier [there are no surface states in the gap of GaAs(110)[4]]. Hence, the existence of a fixed Schottky barrier at the metal/GaAs(110) interface was interpreted as a consequence of metal induced gap surface states on the semiconductor arising from the contact with the very first atoms of the metal.[5] Initial studies of the GaAs(001) surface and the metal/GaAs(001) interface indicate that their behavior seems to be very different. Contrary to the (110) face, the (001) is a polar face, and consequently, the surface stoichiometry becomes the main surface parameter. According to its variation, many surface structures have been observed by electron diffraction techniques (RHEED, LEED),[6–8] although electronic surface states have been investigated by electron loss spectroscopy (ELS) their accurate energetic position was not obtainable.[9,10] As far as the metal/GaAs(001) interface is concerned, the study is just at the beginning, despite of its technological interest. However, the following interesting result has been obtained; the height of Schottky barrier depends slightly on the semiconductor surface stoichiometry (lowered by about 70 meV on arsenic rich surface).[10,11] For a better understanding of this result, the correlation between composition and electronic properties of GaAs(001) surface should be studied. In this paper, we report the results obtained by contact potential difference (CPD) measurements on different surface structures and compositions of GaAs(001) layers grown in situ by molecular beam epitaxy (MBE).

II. EXPERIMENTAL DETAILS

This study was carried out in a UHV chamber (base pressure $\sim1.10^{-10}$ Torr) with facilities for MBE, standard surface study techniques (LEED, AES, and ELS) and contact potential difference (CPD) measurements (Fig. 1). In this system two types of layers were grown by the well-known molecular beam epitaxy (MBE) process[12]: (1) undoped with $p = 5 \pm 2 \times 10^{14}$ cm^{-3} and Hall mobility $\mu_{300K} = 380 \pm 20$ cm^2 V^{-1} s^{-1}, (2) tin doped with $n = 6 \pm 1 \times 10^{16}$ cm^{-3} and Hall mobility $\mu_{300K} = 4500 \pm 200$ cm^2 V^{-1} s^{-1}.

On these layers the CPD experiments were carried out with an electromagnetically driven tungsten rod, cleaned by heating at 2200 K by electron bombardment before each measurement. This rod was calibrated with a W(110) crystal as reference. By assuming the work function of W(110) as 5.25 eV,[13,14] we obtained the tungsten rod work function as $\phi_{ref} = 4.90$ eV. This value was verified by measuring the work function of a Mo(001) single crystal. The measured value of 4.53 eV was in good agreement with the recent published data.[14,15]

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Influence of volume dope on Fermi-level position at the surface

For more than twenty layers tested, no significant work function differences were found between n- and p-type layers

 0022-5355/79/051244-04$01.00 © 1979 American Vacuum Society

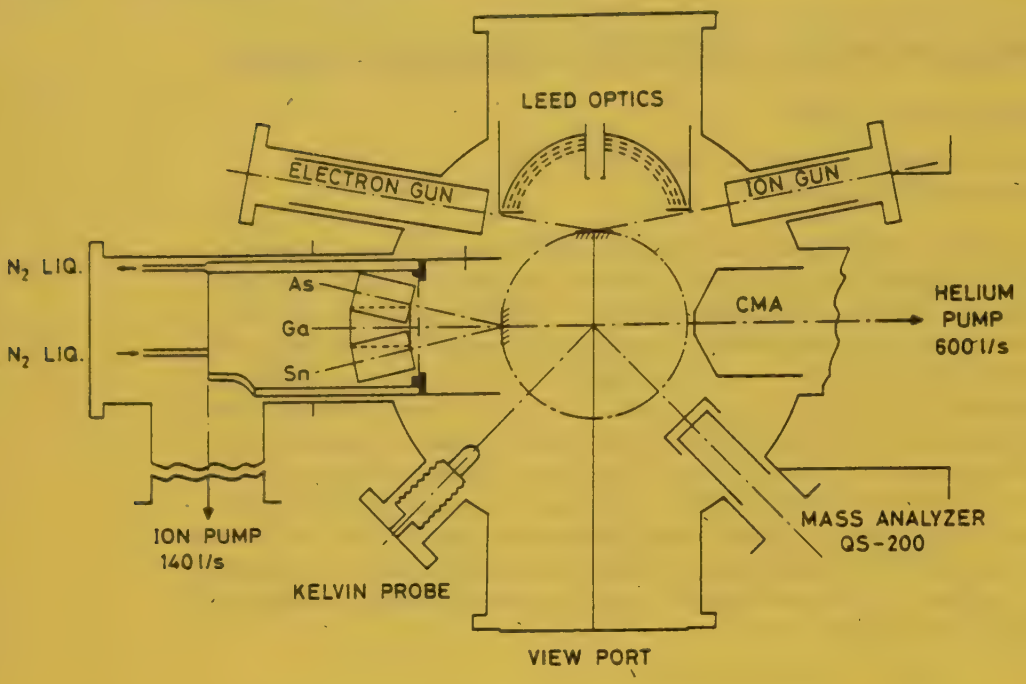


FIG. 1. Schematic diagram of the MBE system

with the same surface structure. This means that the Fermi level is pinned at the surface by a high density surface state band. This result is very different from those obtained on good cleavages of GaAs(110), since it is now well-established that the Fermi level is at its bulk position for this surface.[4] In contrast, bad cleavages give rise to numerous defects with associated surface states near midgap, and consequently, half gap band bending.[4] On these badly cleaved surfaces, the most prominent defects are due to the existence of steps, and the midgap surface states are associated with atoms located at the upper corner of these steps.[16] In view of this, how does one explain the Fermi level stabilization at the GaAs(001) surface?[17] If we consider theoretical investigations, it should be noted that recently gap surface states have been predicted for two different methods of calculation by Appelbaum, Baraff, and Hamann,[18] and Pollmann and Pantelides.[19] However, these calculations were carried out for an ideal surface configuration, and the effect of the large reconstructions which affect the (001) surface are not yet clearly investigated. Structural configurations have been considered some years ago by Mattes[20] who has proposed an attractive and simple cluster model for Zincblende crystal growth. According to this model all faces are developed from {110} facets (Fig. 2(a)). In this way, atoms at the {110} facets intersections appear in the same configuration as those situated on the upper edge of steps on (110) cleaved surfaces, as far as dangling bonds are considered [Figs. 2(b) and (c)]. Following this result, the Fermi level pinning at the (001) surface may be understood in the same manner as in the case of stepped (110) surfaces. Moreover, an experimental observation based on x-ray photoemission data by Ludeke and Ley[21] seems to confirm that (001) surface consists of {110}-like microfacets (smaller than the dimensions of the commonly observed surface unit cells).

However, the Fermi-level stabilization on GaAs(001) surface can be explained in a different way: a recent experimental investigation of III–V surfaces by Spicer *et al.*[22] has shown that electronic states associated with an arsenic surface vacancy (acceptor-like level) or a gallium surface vacancy (donor-like level) are situated in the band gap, respectively at 0.7 and 0.4 eV above the Valence band maximum. These electronic levels may account for large band bending on both *n*- and *p*-type GaAs samples. This explanation is particularly attractive in the case of (001) layers grown by MBE where deviations from stoichiometry are commonly observed.[6–8]

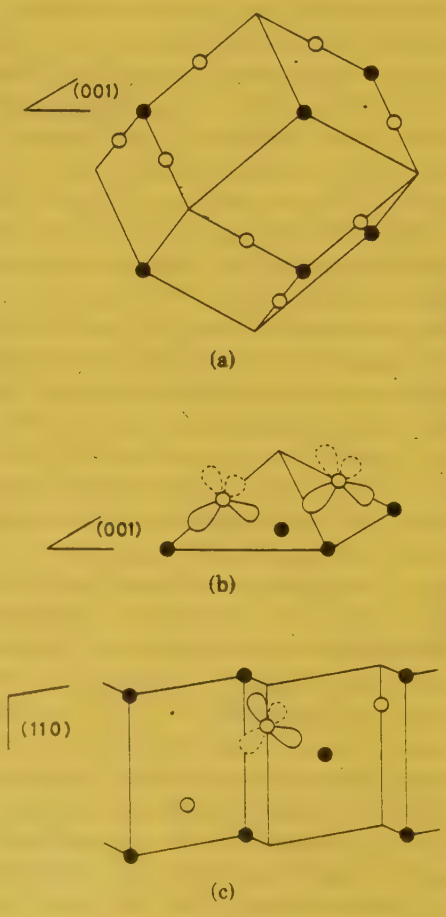


FIG. 2. (a) The basic dodecahedron cluster (after Mattes, Ref. 20): ● Ga atom, ○ As atom; (b) Atoms at the intersection of {110} facets in the case of (001) surface: ● Ga or As atom, (○) As or Ga atom (dangling bonds are represented by dashed lines); (c) Atoms at the edge of steps on a (110) surface.

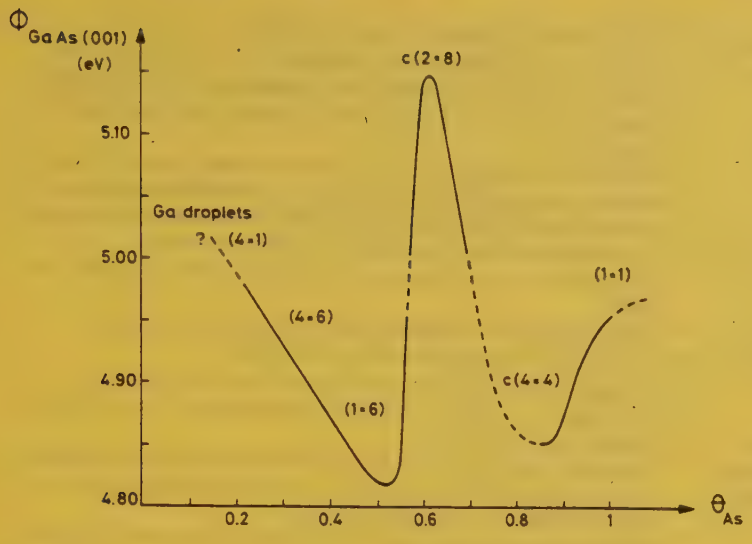


FIG. 3. Work function versus arsenic surface coverage.[23]

B. Effect of surface structure on work function

In contrast to the stability of the Fermi-level position at the surface between n- and p-type GaAs(001) layers, important work function differences were observed for the different surface structures examined. The work function variation according to the change in surface structure is reported in Fig. 3. Values of the work function[23] are given with ±20 meV and the arsenic surface coverage θ_{As} is taken from the work of Drathen, Ranke, and Jacobi.[8] The most prominent feature of this figure is the abrupt work function variation (~300 meV) for a very slight change in surface stoichiometry on both sides of the $c(2 \times 8)$ structure, which is the commonly used growth interface in MBE of GaAs.[12] Therefore, it seems that the surface reconstruction plays an important role in the determination of the work function value of GaAs(001), rather than the difference in stoichiometry.[24] What is the meaning of a work function variation? If we consider the work function (Fig. 4) as defined by:

$$\phi = X + eV_s + (E_c - E_f)_v,$$

with X being the electron affinity, eV_s the band bending, $(E_c - E_f)_v = 60$ mV for $n = 5 \times 10^{16}$ cm^{-3}, and $(E_f - E_v)_v = 250$ mV for $p = 5 \times 10^{14}$ cm^{-3}.

The work function variation will be

$$d\phi = dX + edV_s + d(E_c - E_f)_v$$

for a given temperature, $d(E_c - E_f)_v = 0$, and $d\phi = dX + edV_s$

So it can be seen that the work function variation is due to the combined effect of change in band bending via surface state density and position, and change in electron affinity, which strongly depends on the surface dipole. In the case of GaAs(001) the surface dipole can be changed in two ways: (1) by the variation of surface stoichiometry i.e. causing a change in the respective number of Ga and As surface atoms;[25] (2) by varying the surface reconstruction and then the positions of Ga and As atoms at the surface.

Thus the work function measurements are not sufficient to determine band bending variations at the GaAs(001) surface, which is in contrast to the GaAs(110) whose electron affinity can be taken as constant.[4] At this point it seems difficult to be precise about the position of the surface states which fix the Fermi level in the band gap of GaAs(001).

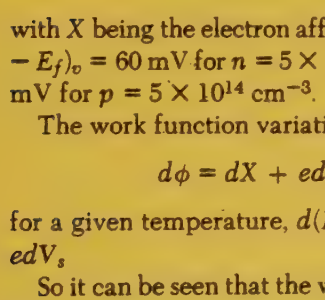


FIG. 4. Schematic energy band diagram of a semiconductor surface space charge region. χ is the electron affinity, ϕ the work function, ξ the photoelectric threshold, V_s the band bending, E_c the energy of the conduction-band edge, E_v the energy of the valence-band edge, and E_f the energy of the Fermi level.

IV. CONCLUSION

By measuring the work function on MBE GaAs (001) layers, we have obtained two main results: (1) The work function does not change significantly between n- and p-type materials, and so, the Fermi-level position is pinned at the surface by a high density surface state band. (2) The work function varies strongly according to surface reconstruction.

The first result is consistent with the recent theoretical and experimental works on (110) and (001) faces of GaAs, though the mechanism which produces the band gap surface states is presently not clearly defined. The interpretation of the second result is more difficult, because of possible changes in both band bending and electron affinity. Therefore, in order to determine the surface potential (or band bending), it seems necessary to measure another surface parameter, such as the photoelectric threshold which is clearly related to the electron affinity.

As far as the relationships between the free surface electronic properties and Schottky barrier at the metal/GaAs(001) interface are concerned, further studies on the effect arising from the contact of the very first metal atoms with the surface are needed.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank R. Ludeke, B. L. Mattes, and J. Pollmann for their helpful discussions and the referee of J.

Vac. Sci. Technol. for corrections concerning the English. This work was supported in part by the French DGRST under contract No. 78 7 2156.

[1]See, for example, the proceedings of last year's PCSI conference in J. Vac. Sci. Technol. **15**, 1219 (1978).
[2]J. Bardeen, Phys. Rev. **71**, 717 (1947).
[3]D. E. Eatsman and J. L. Freeouf, Phys. Rev. Lett. **34**, 1624 (1975).
[4]J. Van Laar and A. Huijser, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 769 (1976); G. M. Guichar, C. A. Sebenne, and G. A. Garry, Phys. Rev. Lett. **37**, 1158 (1976).
[5]J. E. Rowe, G. Margaritondo, and S. B. Christman Phys. Rev. B **15**, 2195 (1977); I. Lindau, P. W. Chye, G. M. Garner, P. Pianetta, C. Y. Su, and W. E. Spicer, J. Vac. Sci. Technol. **15**, 1332 (1978).
[6]A. Y. Cho, J. Appl. Phys. **47**, 2841 (1976).
[7]J. Massies, P. Devoldere, P. Etienne, and N. T. Linh, *Proceedings of the 7th International Vacuum Congress and 3rd International Conference on Solid Surfaces* edited by R. Dobrozemsky, F. Rüdenauer, F. P. Viehböck, and A. Breth (Vienna, 1977), p. 639.
[8]P. Drathen, W. Ranke, and K. Jacobi, Surf. Sci. **77**, L 162 (1978).
[9]R. Ludeke and A. Koma, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 241 (1976).
[10]J. Massies, P. Devoldere, and N. T. Linh, J. Vac. Sci. Technol. **15**, 1353 (1978).
[11]A. Y. Cho and P. D. Dernier, J. Appl. Phys. **49**, 3328 (1978).
[12]A. Y. Cho and J. R. Arthur, Prog. Solid State Chem. **10**, 157 (1975).
[13]R. W. Strayer, W. Mackie, and L. W. Swanson, Surf. Sci. **34**, 225 (1973).
[14]H. B. Michaelson, J. Appl. Phys. **48**, 4729 (1977).
[15]S. Berge, P. O. Gartland, and B. J. Slagsvold, Surf. Sci. **43**, 275 (1974).
[16]P. Masri, L. Soonckindt, J. Bonnet, and L. Lassabatere, Ecoss. I. Amsterdam (June, 1978), p. 253; D. Lohez, and M. Lannoo, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1236 (1979).
[17]The Fermi-level clamping at the surface can simply be due to residual adsorbed impurities such as oxygen, even if its concentration is below the detection limit of AES. However the results presented in the following paragraph seem not to be consistent with this explanation.
[18]J. A. Appelbaum, G. A. Baraff, and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **14**, 1623 (1976).
[19]J. Pollmann and S. T. Pantelides, Phys. Rev. B **18**, 5524 (1978).
[20]B. L. Mattes, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 816 (1976).
[21]R. Ludeke and L. Ley, J. Vac. Sci. Technol., **16**, 1305 (1979).
[22]W. E. Spicer, I. Lindau, P. W. Chye, P. Skeath, and C. Y. Su, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1191 (1979).
[23]Data in the Ga-rich part of the Fig. 3 must be considered with precaution because of the existence of little Ga droplets on the sample which can greatly influence the work function value.
[24]It is interesting to note that important changes in work function have been also observed in the case of Si(111) between the (2 × 1) and (7 × 7) structures. See M. Erbudak, and T. E. Fischer, Phys. Rev. Lett. **29**, 732 (1972).
[25]A variation of more than 400 meV in the value of electron affinity between the polar (111) Ga and ($\overline{111}$) As faces of GaAs has been reported by W. Ranke and K. Jacobi. See Solid State Commun. **13**, 705 (1973).

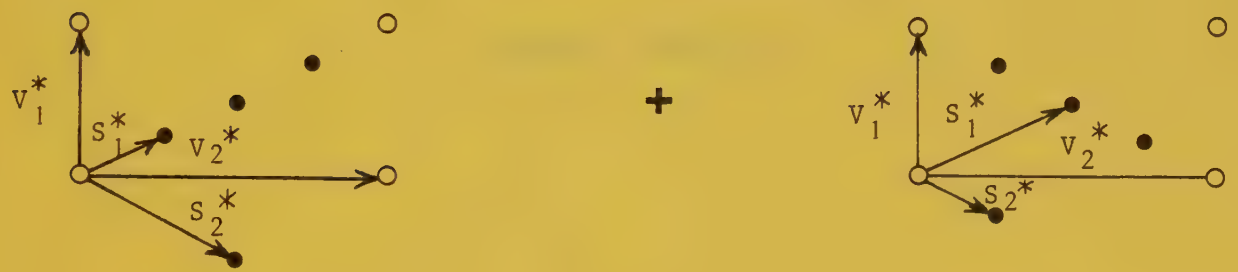
ANNEXE CHAPITRE III

EXEMPLE DE MAILLES DE SURFACE POUVANT RENDRE COMPTE DU DIAGRAMME PSEUDO C (4 x 4) OBSERVE DANS LE CAS DE FILMS (011) Ag // {001} GaAs

EXEMPLE DE MAILLES DE SURFACE POUVANT RENDRE COMPTE DU DIAGRAMME PSEUDO C (4 × 4) OBSERVÉ DANS LE CAS DE FILMS (011) Ag // {001} GaAs.

Considérons que le diagramme ci-dessous

est la superposition des deux diagrammes suivants :



où V_1^*, V_2^*, S_1^*, S_2^* sont respectivement les vecteurs du réseau réciproque correspondants aux mailles de volume et de surface. En notation vectorielle ces deux diagrammes correspondent aux relations suivantes :

$$S_1^* = 1/4\ V_1^* + 1/4\ V_2^* \qquad S_1^* = 1/2\ V_1^* + 1/2\ V_2^*$$

$$S_2^* = -1/2\ V_1^* + 1/2\ V_2^* \qquad S_2^* = -1/4\ V_1^* + 1/4\ V_2^*$$

où $S^* = G_1 V^*$ $\qquad$ $S^* = G_2 V^*$

avec $G_1 = \begin{pmatrix} 1/4 & 1/4 \\ -1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$ $\qquad$ $G_2 = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ -1/4 & 1/4 \end{pmatrix}$

On aura ainsi dans le réseau direct

$$S = \tilde{G}_1^{-1} V \qquad \text{et} \qquad S = \tilde{G}_2^{-1} V$$

où S et V sont les vecteurs de surface et de volume dans l'espace direct

et $G^{-1}_{1,2}$ l'inverse transposée de $G_{1,2}$

c'est-à-dire

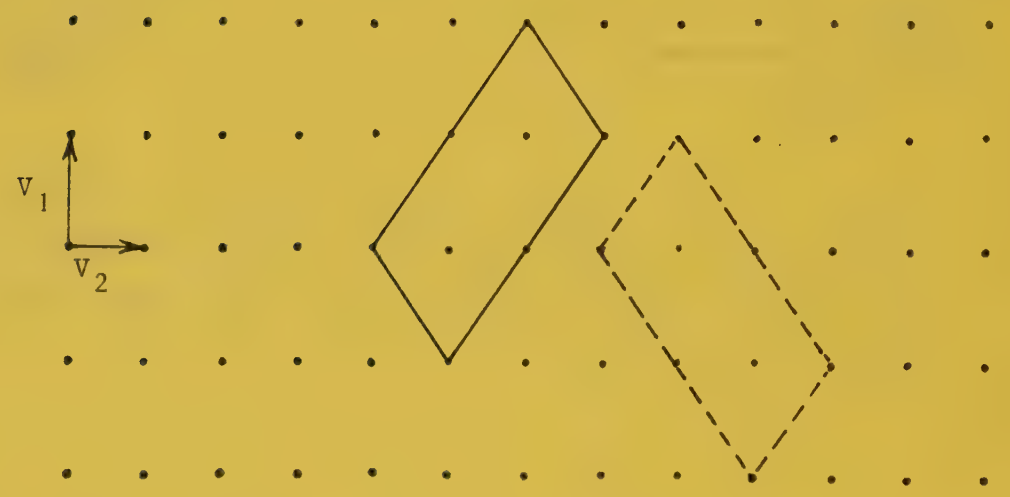
$$\tilde{G}_1^{-1} = \begin{pmatrix} 2 & 2 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \tilde{G}_2^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -2 & 2 \end{pmatrix}$$

et

$$S_1 = 2V_1 + 2V_2 \qquad S_1 = V_1 + V_2$$

$$S_2 = -V_1 + V_2 \qquad S_2 = -2V_1 + 2V_2$$

(maille trait plein) (maille trait pointillé)



A.III.2

ON THE GROWTH OF SILVER ON GaAs{001} SURFACES

Journal of Crystal Growth 56 (1982) 25–38
North-Holland Publishing Company

ON THE GROWTH OF SILVER ON GaAs{001} SURFACES

Jean MASSIES and Nuyen T. LINH
Thomson–CSF Central Research Laboratory, BP 10, F-91401 Orsay, France

Received 16 July 1981

A study of the epitaxial growth of Ag on GaAs{001} layers prepared by molecular beam epitaxy (MBE) is reported. Different experimental approaches were used in order to provide various experimental results on the main metallurgical aspects of this type of growth which are interface related: epitaxial relationships, mode of growth and interfacial diffusion. Epitaxial relationships were studied by LEED. Two main orientations of the metal overlayer were found depending on the growth temperature: below 200°C Ag is oriented (011) while above this temperature the orientation becomes (001). The mode of growth was studied by the classical Auger signal-time method and also by less conventional approaches using Auger line shape variation during the first stages of the growth and electron loss spectroscopy. Direct observation of the layer topology was provided by scanning electron microscopy. From the over all experimental data the following general conclusions have been drawn: (i) For high deposition rate and low temperature, the Ag growth is very close to the ideal two-dimensional layer-by-layer mode. (ii) Deviations from the layer-by-layer mode are observed when the growth temperature increases or when the growth rate decreases. This effect of the growth rate is closely associated with adsorption from the residual gas phase. A study of interfacial diffusion by AES has shown that metallic Ga outdiffuses from the GaAs substrate at elevated temperature and segregates at the surface of the Ag layer.

1. Introduction

Metal/GaAs{001} junctions are of primary interest in device technology and, more fundamentally, in the general understanding of the Schottky barrier formation problem. This problem has for years been at the origin of numerous studies in the field of semiconductor surface and interface physics. However, there are only few reports in the literature concerning detailed studies of metallurgical aspects of this type of junctions. Quite recently, molecular beam epitaxy (MBE) has appeared as the most suitable technique to grow in situ metal/semiconductor junctions. Using this technique, several research groups have studied in some detail the crystallography as well as the interfacial chemistry of the Al/GaAs{001} system [1–7]. Many aspects of the interaction between Al and GaAs have been interpreted as a direct consequence of the high reactivity of Al towards As [1,6,8]. Therefore, in addition to their importance in technology and general device processing, it is indeed of basic interest to study the behaviour of less reactive metals such as Ag and Au onto GaAs. But until now, only few studies have been published dealing with epitaxial relationships [9–11] and interfacial chemistry [12] of these metals in intimate contact with GaAs or InP {001} surfaces. On the other hand, even in the case of the Al/GaAs system which is by far the most studied, there is no attempt to investigate the *mode of growth* of the metal on GaAs. However, it is certainly one of the first important points to clarify before going to elaborate sophisticated models of interaction between these two types of material. This is particularly true because techniques used to investigate interactions between a deposit and a substrate should be *surface sensitive*. It is indeed the case of techniques such as Auger and electron loss spectroscopy (AES, ELS), low energy electron diffraction (LEED), work function measurements or photoemission. Therefore, their responses, from which interfacial models can be built, depend in general on the *topology* of the overgrown layer. They may be very different for a deposit which forms a complete pure layer, an alloyed layer, or three-dimensional (3D) crystallites. As an example, the presence of a remaining substrate signal during the deposition can be understood as a consequence of interfacial diffusion or alloying, but may also be simply due to the forma-

0022-0248/82/0000–0000/$02.75 © 1982 North-Holland

tion of 3D islands of deposit which do not cover the whole substrate surface. Consequently, a correct understanding of a substrate/deposit interface often requires a careful study of the deposit growth.

We report in this paper results of a detailed investigation of the growth of silver onto GaAs{001} surfaces. This orientation was chosen because of its considerable interest to technology applications.

2. Experimental

GaAs{001} epitaxial layers were first grown on GaAs substrates by using a MBE machine designed in our laboratory [13,14]. Basically, it is a UHV He cryogenic pumped system (base pressure $<10^{-10}$ Torr) of the horizontal evaporation type, with two distincts levels: the GaAs epitaxial growth is performed in the lower level (fig. 1a), whereas Ag deposition and surface studies are carried out in the upper-level (fig. 1b). Silver was deposited with growth rates from 0.03 to 2Å s^{-1} and growth temperatures from 50 to 600°C on freshly grown GaAs layers. Before starting the metal deposition, the As residual pressure necessary for the GaAs growth was reduced to the low 10^{-10} Torr range. During the Ag growth, the pressure was kept below 4×10^{-10} Torr by N_2 liquid cooling. To study the metal growth step by step, it was necessary to interrupt the growth by rotating the sample in front of a CMA or a 4-grid optics for Auger measurements and LEED observations respectively. No special effect of this interruption on the topology or surface contamination of the Ag layer was detected, contrarily to the case of aluminium growth where the Al Auger signal was found to decrease drastically with increasing time of growth interruption [15].

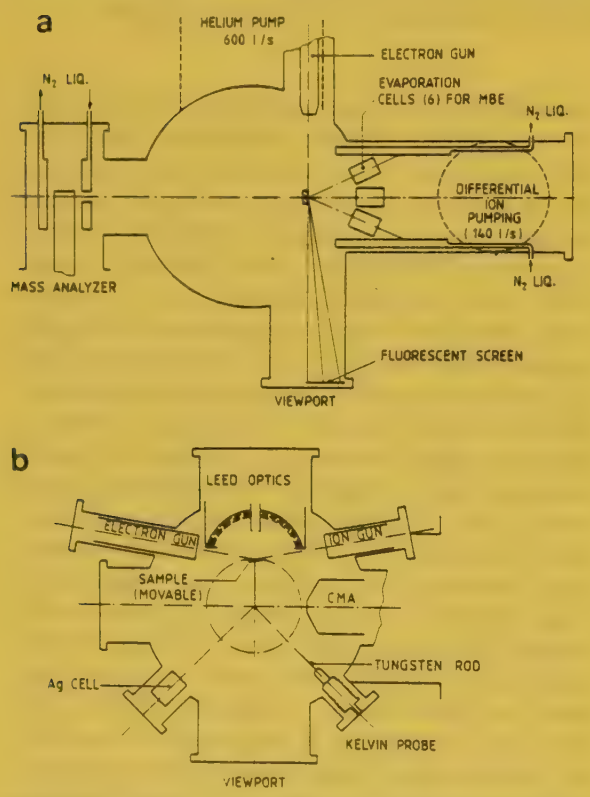


Fig. 1. Schematic sections of the experimental MBE system: (a) lower level (GaAs growth); (b) upper level (Ag growth and surface studies).

Complementary investigations on the topology of the layers were made in a separate system by scanning electron microscopy (SEM).

3. Results and discussion

3.1. Epitaxial relationships

The epitaxial growth of Ag onto GaAs{001} takes place along the (011) or (001) orientations depending *only* on the temperature during the first stages of the growth. The temperature range investigated is 50–500°C (table 1).

Below 200°C, Ag layers are (011) oriented, the Ag[100] axis being always parallel to the direction of the dangling bonds at the GaAs surface (figs. 2a and 2b), i.e.:

$$(011)[100]\mathrm{Ag} \,/\!/\, (00\bar{1})\mathrm{As}\ [\bar{1}10]\mathrm{GaAs}$$
$$\text{or}$$
$$(001)\mathrm{Ga}\ [110]\mathrm{GaAs}. \qquad \text{(type I)}$$

Above 200°C, Ag(001) orientation is observed with the epitaxial relationship (fig. 2c):

$$(001)\langle 100\rangle\mathrm{Ag} \,/\!/\, \{001\}\langle 100\rangle\mathrm{GaAs}. \qquad \text{(type II)}$$

After the first several hundred Å of Ag deposition, the growth temperature can be raised without changing the crystallographic characteristics of the layer. It is surprising that in spite of the very high mis-

Table 1
Epitaxial relationships between Ag and GaAs {001}; (00$\bar{1}$) and (001) are used for As and Ga terminated surfaces respectively, and {001} for both of them

Growth temp.	Epitaxial relationships	Misfit
≲200°C	(011)Ag//(00$\bar{1}$)GaAs with	
	[100] Ag//[$\bar{1}$10] GaAs	−2%
	[01$\bar{1}$] Ag//[110] GaAs	+32%
	or	
	(011)Ag//(001)GaAs with	
	[100] Ag//[110] GaAs	
	[01$\bar{1}$] Ag//[$\bar{1}$10]GaAs	
≳200°C	(001)Ag//{001} GaAs with	
	⟨100⟩ Ag//⟨100⟩GaAs	+32%

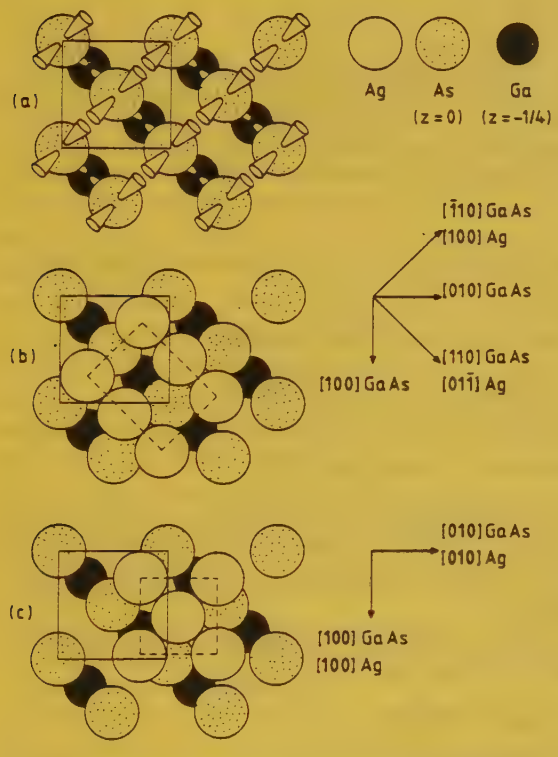


Fig. 2. Orientation relationships between GaAs {001} and Ag overlayers (schematic): (a) As-terminated GaAs (00$\bar{1}$) surface (unreconstructed): note that As dangling bonds are along [$\bar{1}$10] direction; (b) (011)[100]Ag // (00$\bar{1}$)[$\bar{1}$10]GaAs; (c) (001)⟨100⟩Ag // (00$\bar{1}$)⟨100⟩GaAs. Dashed and straight lines represent respectively bulk cells for the deposit (Ag) and the substrate (GaAs).

match (~32%), the type II orientation occurs instead of the better lattice matched (~2%) say

(001)⟨100⟩Metal // {001}⟨110⟩GaAs.

This last relationship, which is simply rotated by 45° from the previous one, is indeed observed in the growth of Al onto GaAs{001} [2,4–6]. However, it is interesting to note that Vermaak et al. [9] have observed a similar unrotated (001) orientation of the metal in the case of gold growth on GaAs{001} which occurs following

(001)⟨100⟩Au // {001}⟨100⟩GaAs.

It is remarkable that the behaviour of Al is very different from that of Ag and Au. This may be seen as a consequence of the difference in reactivity between Al and Ag, Au, in particular towards As [12]. The influence of the structure and stoichiometry of the starting GaAs surface and of the growth rate on the Ag epitaxial growth has been studied in detail.

Changing the GaAs surface from a Ga-rich composition (4 × 1, 4 × 6, c(8 × 2) structures) to As-rich composition (c(2 × 8), c(4 × 4) structures) has no effect on the orientation of the Ag overlayer, which is once more in contradiction with the behaviour of Al onto GaAs{001} [6,16].

On the other hand, a variation of growth rate from 0.03 to 2 Å s^{-1} does not affect the observed epitaxial relationship. However, an increase in the growth rate has been found to improve the quality of the Ag epitaxial layer [17].

Above a critical thickness (50 to 500 Å), the two types of orientation always exhibit surface superstructures in LEED. An incomplete c(4 × 4) pattern, where the 1/2, 0 and 0, 1/2 spots are missing, is observed in the case of (011) oriented layers (fig. 3a), while a c(6 × 6), with all the fractional order spots, is present on (001) layers (fig. 3b). The sharpness of these patterns is improved when the growth temperature is increased from room temperature to about 450°C.

Surface superstructures are not known as intrinsic properties of (001) and (011) surfaces of standard silver single crystals. One of the first explanation which can be proposed to account for the superstructures observed above is the adsorption of residual species of the MBE system such as Ga, or above all

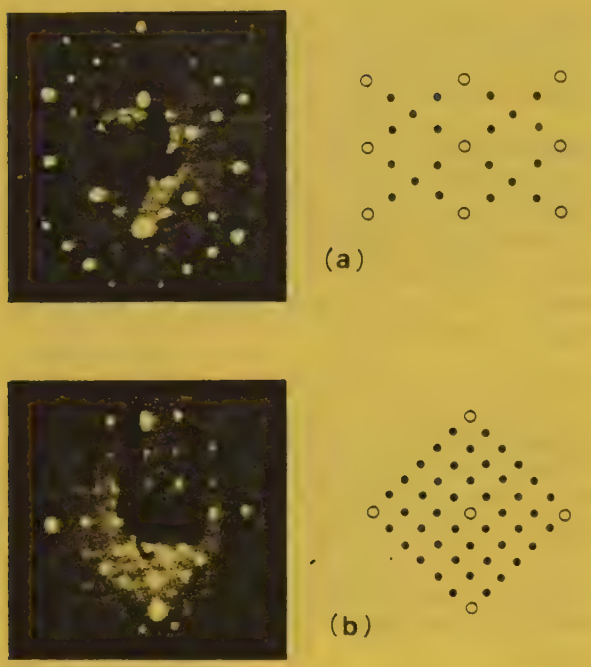


Fig. 3. Surface superstructures of Ag overlayers (over 50 Å thick). Open and solid circles are respectively for normal and fractional order spots. (a) LEED pattern (47 eV) of Ag(011) and schematic representation; (b) LEED pattern (47 eV) of Ag(001) and schematic representation.

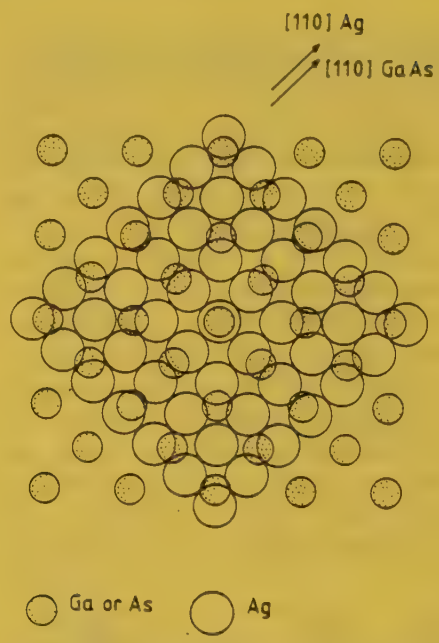


Fig. 4. Superposition of the Ag(001) c(6 × 6) and GaAs {001} real lattices (4.08 and 5.65 Å bulk parameters are used respectively for Ag and GaAs). Note that Ag atoms are not in registry with Ga, As atoms, but that high atomic density ⟨110⟩ rows of the two lattices are parallels.

As, which is always present even at very low vacuum pressure. However, such an interpretation can be ruled out owing to the following arguments:
(i) The characteristic superstructure is observed during the growth as well as on freshly grown Ag layers, where the influence of residual vacuum (1 to 3 × 10^{-10} Torr) is weak.
(ii) After growth interruption the sharpness of the LEED pattern decreases as a function of time, indicating that adsorption of residual species from the gas phase is disordered, and therefore cannot account for the surface supercells.
(iii) Intentional adsorption of about one monolayer of Ga or As on a Ag layer leads to the formation of a diffuse 1 × 1 LEED pattern.

A mechanism closely correlated with lattice matching at the interface can be put forward to explain the existence of supercells: the c(6 × 6) for instance (Fig. 4), may be seen as a consequence of a long range order associated with a better lattice matching between the (001) planes of Ag and GaAs, i.e.:

3 ⟨100⟩Ag // 2 ⟨100⟩GaAs (−8.4%).

However, it is worth to note that:
(i) The best lattice registry would be

7 ⟨100⟩Ag // 5 ⟨100⟩GaAs (−1%).

(ii) Superstructures are observed, without any decrease in intensity, for relatively thick layers (up to 1 μm) where the influence of substrate should be very attenuated.

Clearly a more detailed investigation is needed to understand these intriguing features.

3.2. Mode of growth

To investigate the mode of growth of the silver epitaxial layers, we have studied:
(i) the deposition time dependence of Auger intensities of the deposit;
(ii) the Auger line shape change as a function of metal coverage;

(iii) the variation of the low energy electron loss spectra during the metal overlayer growth.

Finally, the topology of the layer was observed in a separate SEM set up.

3.2.1. Auger signal-time (AST) plots

Basically, one can distinguish three main mechanisms of epitaxial growth of a deposit on a substrate [18]: two-dimensional (2D) layer-by-layer (Frank–Van der Merwe mode), monolayer growth followed by crystallite formation (Stranski–Krastanov mode), formation of 3D crystallites without completion of the first monolayer (Volmer–Weber mode). In principle, these growth modes can be differentiated by plotting the variations of Auger signals for both the deposit (Ag) and the substrate (GaAs) as a function of time, a technique which is referred to as Auger signal-time (AST) method [19].

We have plotted AST curves for different growth temperatures and growth rates, the Auger signals being Ag $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ (351.5 eV) and Ag $M_4N_{4,5}N_{4,5}$ (357 eV) for the deposit and As (M_4VV (33 eV), Ga $M_3M_4M_4$ (50.5 eV) and Ga $M_2M_4M_4$ (54 eV) for the substrate. However, the apparent variation of As and Ga Auger line intensities is not representative of the substrate signal decrease due to the screening of the growing metal layer because, unfortunately, there is in this region of the spectrum a superposition of a broad hump in the secondary electron emission associated with low energy Auger transitions in silver (transitions between N_1, N_2, N_3 and N_4, N_5 levels, from 30 to 70 eV). Therefore, we only consider the Ag signal variation as significative of the Ag mode of growth, and for clarity, values of Ga and As lines are reported only in the case of fig. 6. Several experiments were made with varying growth rates (1, 0.24, 0.17 and 0.03 Å s^{-1}) and growth temperatures (50, 200, 300, 400, 500 and 600°C) on c(2 × 8) starting GaAs epitaxial layer surfaces. From the over all data, the following general conclusions have been drawn:

(i) For high growth rate and low growth temperature, the growth is very close to the ideal two-dimensional (2D) layer-by-layer growth mode.

(ii) Deviations from the 2D layer-by-layer growth are observed when the growth temperature increases or when the growth rate decreases. Typical results which illustrate this behaviour are reported in figs. 5 and 6

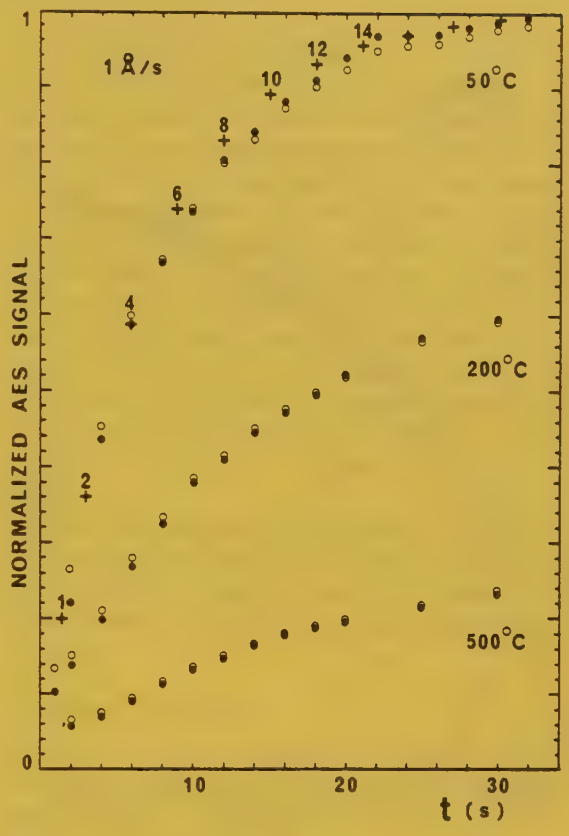


Fig. 5. Auger signal-time plots for different growth temperatures (50, 200, 500°C) and fixed 1 Å s^{-1} growth rate. Crosses are calculated for an ideal layer-by-layer growth mode, and associated numbers represent monolayers in the case of (011) oriented growth. Open and solid circles are normalized intensities for Ag $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ (351.5 eV) and $M_4N_{4,5}N_{4,5}$ (357 eV) transitions respectively.

for two growth rates and different growth temperatures. Crosses represent the Auger signal amplitude of Ag as a function of deposition time for an ideal layer-by-layer growth. Their positions were calculated following the classical analysis which gives I_n^D, the Auger signal amplitude from n layers of deposit, as [20]:

$$I_n^D = I_\infty^D[1 - \exp(-nd_D/\lambda \cos\theta)] ,$$

where I_∞^D is the amplitude of the Auger signal of the deposit measured at saturation, λ is the escape depth for the Auger transition used, $\cos\theta$ is a geometric factor which is here equal to 0.74 (normal incidence CMA), and d_D is the distance between planes in the

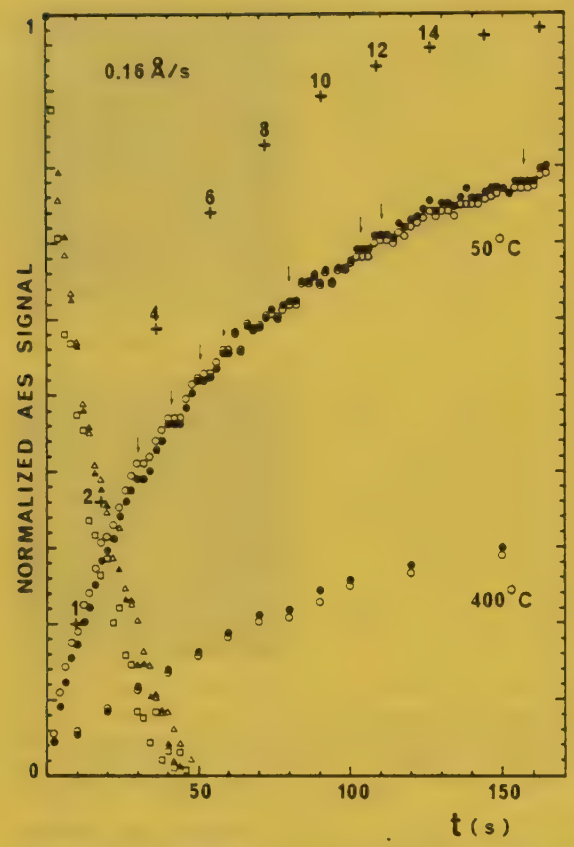


Fig. 6. Auger signal-time plots for different temperatures (50, 400°C) and a fixed growth rate of 0.16 Å s^{-1}. Crosses, solid and open circles have the same meaning as in fig. 5. Open squares, open triangles and solid triangles are respectively for As M_4VV (33 eV), Ga $M_3M_4M_4$ (50.5 eV) and Ga $M_2M_4M_4$ (54 eV) Auger normalized intensities of the 50°C growth (see comment on their variations in the text). Small arrows indicate plateaus in Ag signal variation corresponding to 2D ↔ 3D growth instabilities.

orientation of the deposit. The value taken here corresponds to the (011) orientation, i.e. 1.44 Å. So the calculated points are strictly valid only for low temperature growth. Small corrections should be made to have correct points for the (001) high temperature orientation (d_D = 2.04 Å). From the overall data, the mean escape depth for the Ag MNN doublet (351.5–357 eV) is found to be about 8.7 Å, a value which is in good agreement with previously published data [20,21].

Let us now consider in some detail the data of the fig. 5. It is clear that for a deposition rate of 1 Å s^{-1} and low temperatures (~50°C), the Ag growth is very close to the 2D layer-by-layer mode. However, it can be noted that there exist some deviations from the ideal points associated with instabilities in the amplitude of the Ag peaks. The theoretical break points corresponding to the completion of each monolayer which are expected for this type of growth cannot be seen in this curve because of the relatively high value of the growth rate. If we consider, on the contrary, data obtained for higher temperatures (200–500°C), it can be seen that they deviate drastically from the ideal 2D growth: the higher the temperature, the sooner 3D growth appears.

LEED observations indicate that there is no evidence for GaAs surface superstructures associated with Ag adsorption in the very first stages of the growth for 50 and 200°C. At 50°C, the c(2 × 8) initial pattern is replaced at first by a diffuse 1 × 1 and rapidly (4 layers; ~5–6 Å) spots from Ag (011) deposit become dominant, the complete pattern being visible for about 20 Å deposition (but with very large spots). A similar behaviour is observed for 200°C growth, with simply a delay in the occurrence of the different stages previously mentioned, although the (001) orientation is found for the Ag layer instead of the (011) one. At 500°C, the starting c(2 × 8) GaAs pattern is replaced by a 2 × 1 during the first stages of growth ($t \lesssim 20$ s) before the occurrence of a highly faceted Ag (001) figure.

In fig. 6 we have reported characteristic results from experiments which have been done with lower growth rates. In this case, even at low temperature, the Ag growth rapidly deviates from the layer-by-layer mode after the completion of about the first monolayer. The small arrows on the experimental curve correspond to accidents in the variation of Auger Ag signal associated with 2D ↔ 3D instabilities (the small plateaus are symptomatic of 3D growth, where the Auger signal does not markedly increase). The excessive decrease, as well as the scattering in the experimental points, corresponding to Ga and As lines, ar explained by the superposition of Ag lines, as mentioned above. A rise in temperature increases the 3D character of the growth as in the previous high growth rate case.

How to explain this effect of the growth rate? We can tentatively answer by considering the data of fig. 7 obtained for a fixed growth rate of 1 Å s^{-1} but with

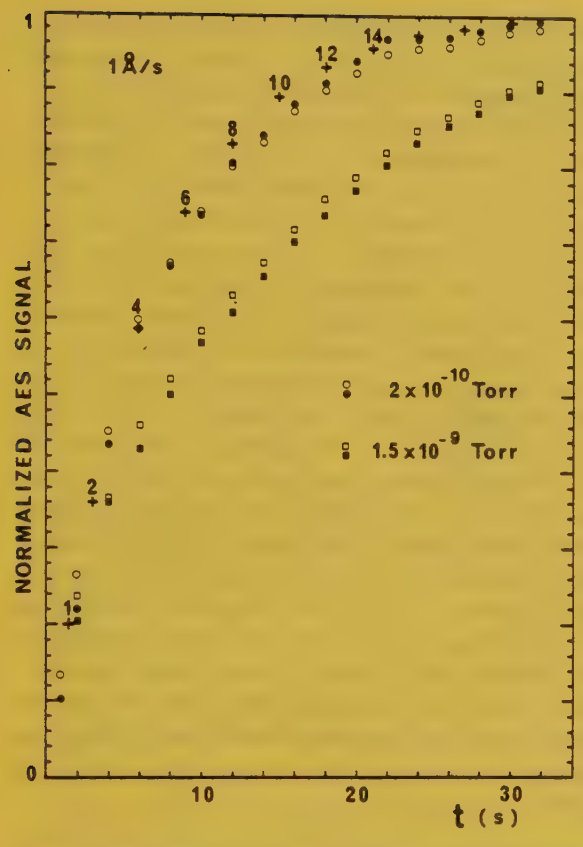


Fig. 7. Auger signal-time plots for different residual pressures and a fixed growth rate of 1 Å s^{-1}. Circles and squares are respectively for Ag doublet normalized intensities at 2×10^{-10} and 1.5×10^{-9} Torr.

different background pressures: 2×10^{-10} Torr, which is a typical value for data previously discussed, and 1.5×10^{-9} Torr. From these results, it is obvious that an increase in the residual pressure affects the Ag growth process. This effect can be associated with an adsorption of residual species from the gas phase on the starting GaAs surface and/or on the silver deposit (below or near the detection limit of AES). It is well known that impurity adsorption can significantly change surface energies of both the substrate and the deposit [22]. Therefore, we can understand the influence of the growth rate by considering that under a critical value of this parameter, the contamination effect becomes a dominant feature of the growth. In the present experiment, for a residual pressure in the range of 1 to 3×10^{-10} Torr, this critical value is found to be roughly 1 Å s^{-1}.

3.2.2. Auger line shape variations

It is well known that Auger line shape variations may occur when the chemical environment of the emitter atom is modified, in particular when external electronic levels are concerned by the Auger process. However, perturbations of the electronic configuration of an atom may also be induced by modifications of the number, position and local arrangement of its near and next-nearest neighbours. Such variations in atomic interaction are typical of the very first stages of the growth, and so, modifications of the profiles of Auger lines of the growing material can be expected. It is indeed the case here for the Ag $M_5N_{4,5}N_{4,5}$, $M_4N_{4,5}N_{4,5}$ doublet as we shall see below.

From our experimental observations, one of the best ways to represent the Ag MNN doublet line shape variations, from the very first stages of the growth to the obtention of a thick layer, is to plot the ratio

$$R = (I_{Ag_1} - I_{Ag_2})/I_{Ag_1},$$

where I_{Ag_1} and I_{Ag_2} are respectively the peak-to-peak intensities (in derivative mode with a modulation amplitude of 1 V peak to peak) for Ag $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ and Ag $M_4N_{4,5}N_{4,5}$ transitions.

Variations of R with deposition time have been studied for different growth rates and temperatures. Some results are reported in fig. 8 for a Ag deposition rate of 0.16 Å s^{-1} and three temperatures: 50, 200 and 400°C. The trends of the curves are closely connected with the temperature of growth: at low temperature R varies considerably during the completion of the first four or five monolayers, whereas at 400°C, R has practically its bulk value from the very first steps of the growth. The behaviour of R at 200°C is intermediate between these two extreme situations. The scattering of the experimental points which is observed even for thick (bulk-like) layers is not yet clearly understood. It is to be noted that well defined periodic oscillations in Auger line shape variation of Pd deposited on Cu have been recently reported by Chao et al. [23].

The general low temperature behaviour of R can be understood by considering that it corresponds to a growth which is close to the layer-by-layer mode.

In this case the first atoms deposited have an atomic environment which remains very different

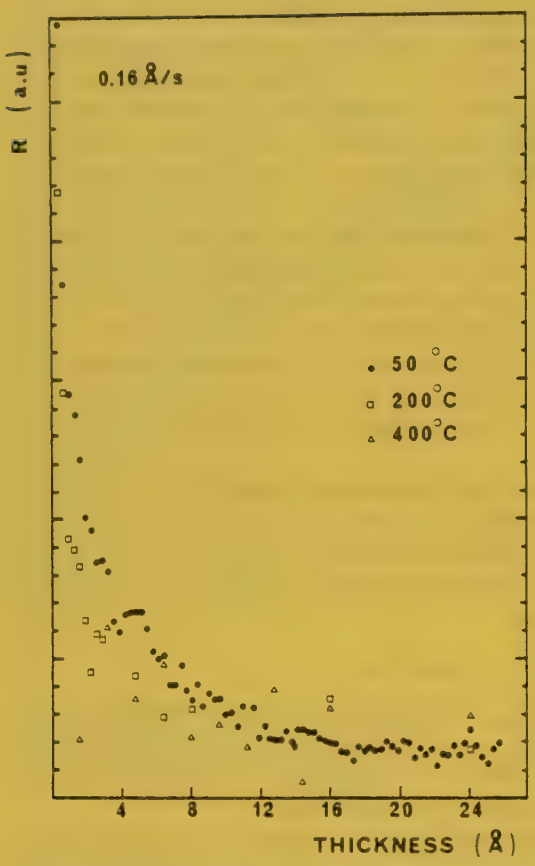


Fig. 8. Variations of $R = (I_{Ag_1} - I_{Ag_2})/I_{Ag_1}$ (see text) as a function of deposition time for different temperatures (50, 200 and 400°C) and a constant growth rate of 0.16 Å s^{-1}. The thickness given in the abscissa corresponds to an ideal 2D Ag growth and should be understood as indicative of the equivalent mean thickness over the surface in case of 3D growth (see text).

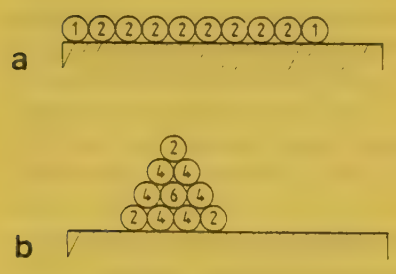


Fig. 9. Ag atoms interactions over the surface substrate (schematic section): (a) 2D growth (low temperature), (b) 3D growth (high temperature). Numbers are indicative of atom coordination in the section plane.

from that of the bulk, until several monolayers are deposited (fig. 9a). If, on the contrary, we consider high temperature 3D growth, it is clear that, even for a very small number of atoms deposited, atoms are rapidly in a configuration not very far from the bulk one (fig. 9b). The very different values of R observed in the case of nearly 2D growth between the first tenth of a monolayer, the monolayer range, and beyond, is then associated with a progressive transition from an atomic like to a solid state configuration. This change corresponds to a variation in the Auger energies of the MNN doublet from 350.5 eV/356 eV (initial stage of deposition) to 351.5 eV/357 eV (thick layer). This represents a shift of about 1.0 eV which is low if we compare it with the one associated with the change from gas phase to solid phase (extra-atomic relaxation), which in general corresponds to a variation in energy of several eV [24]. However, it is not very surprising because in the present case, even for the very first atoms deposited following a 2D growth process, there are interactions with the substrate, and moreover, lateral interactions with incoming atoms, which bring the situation far from the one encountered in the gas phase.

3.2.3. Electron loss spectroscopy (ELS)

In their study of the growth of Ag on Si(111), Derrien et al. [25] have recently shown that ELS may provide very useful information on the epitaxial growth mechanisms. In order to complete our experimental investigations of the Ag/GaAs{001} system, we have studied the losses undergone by an electron beam of 100 eV in interaction with the growing metal layer. The electron beam was in vertical incidence and back scattered electrons were analysed in the negative second derivative mode by means of a CMA. The energy resolution was about 0.7 eV. We have reported in fig. 10 some ELS spectra which illustrate the different ways of behaviour observed. The ELS spectrum of the starting c(2 × 8) GaAs surface is given as a reference (fig. 10a). The different features of this spectrum have been discussed elsewhere [26,27]. Note only that 3.4, 6.0, 16.5, 21.5 and 23.8 eV losses are bulk related, whereas 8.6, 10.0 and 20.4 eV losses are characteristic of the surface, and therefore are expected to be more sensitive to deposition of foreign atoms. Let us first consider the ELS spectrum taken

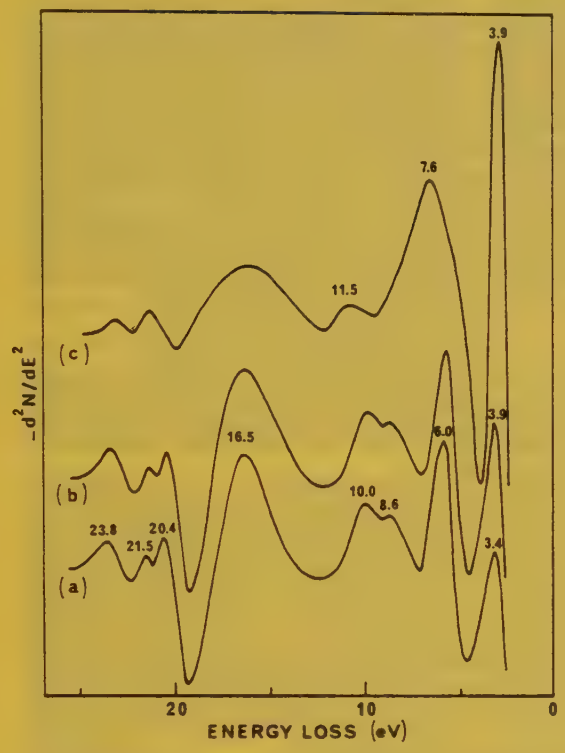


Fig. 10. Electron loss spectra of Ag/GaAs (00$\bar{1}$) in function of temperature: (a) clean GaAs(00$\bar{1}$) c(2 × 8) initial surface; (b) same surface as in (a) after 20 s of 400°C Ag, 0.16 Å s^{-1}, deposition (equivalent to about 3 Å deposited over the surface); (c) same surface as in (a) after 20 s of 50°C Ag, 0.16 Å s^{-1}, deposition (~3 Å).

after 20 s of high temperature (400°C) 0.16 Å s^{-1} deposition (equivalent to 3 Å continuous film) (fig. 10b). It can be seen that there are only very small differences from the free GaAs surface spectrum, except for the peak at 3.9 eV which is different in energy and intensity from the clean surface 3.4 eV peak. In particular GaAs surface losses are not significantly altered. This behaviour is consistent with the fact that Ag atoms are not regularly distributed in the whole surface, but are assembled in clusters with a reduced contact surface (3D clusters).

On the contrary, the spectrum taken at the same deposition time but for a growth temperature of 50°C is completely modified (fig. 10c). The remaining GaAs structures are only visible near 16 eV (bulk plasmon loss), and 21.6 and 23.8 eV (Ga3d conduction band transitions). The main features of the spectrum are then related to losses in the Ag layer: peak at 3.9 and 7.6 eV are associated with hybrid plasmon resonances resulting from the free electron plasmon (9.0 eV) splitting by interactions with electrons from the d band [28.29], while the origin of the faint 11.5 eV loss is not yet known. Actually, the 3.9 eV loss is due to the unresolved combination of bulk and surface plasmon losses (respectively found to lie at 3.8 and 3.6 eV respectively [30]).

If we now look at the evolution of the ELS spectrum with increasing film thickness for the low temperature growth (fig. 11), we remark that there are only small modifications and intensity changes of the main features associated with plasmon resonances. The 11.5 eV peak, which appears after about 8 s deposition (~monolayer range), vanished after about 50 s (~5 monolayers), while a new peak near 24.5 eV becomes visible for relatively thick layers (~30

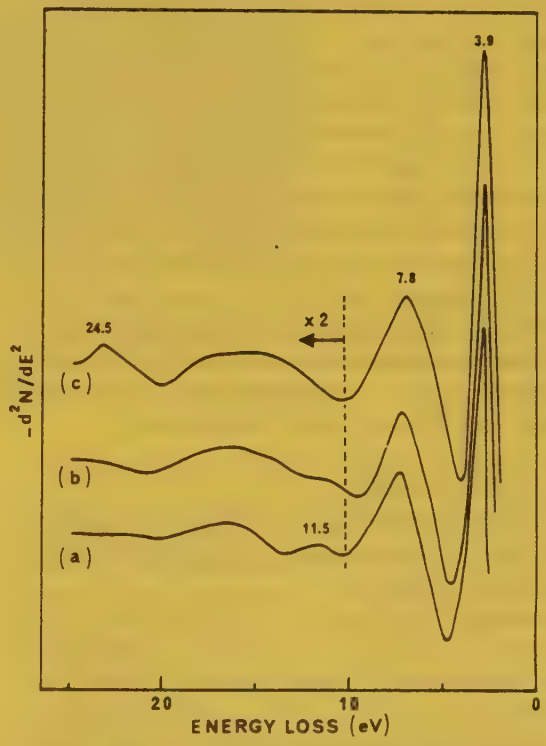


Fig. 11. Electron loss spectra of low temperature grown Ag layers as a function of deposition time (same initial surface as in fig. 10a): (a) after 40 s deposition (~6.5 Å); (b) after 80 s deposition (~13 Å); (c) after 2×10^4 s deposition (~3200 Å).

monolayers) where the characteristic Ag(011) LEED pattern is well developed (see fig. 3a). This latter peak is related to transitions from the highest d-shell electrons to f-like free electron states [29]. One of the most striking features is that the ELS spectrum is practically that of bulk Ag from the very first stage of growth (1–2 monolayers). A similar observation has been made by Derrien et al. [25] for the Ag/Si(111) system. Recent results of band structure calculations by Gaspard et al. [31] have shown that the Ag d band develops from the very beginning of the growth (~2 monolayers) and therefore may account for the development of plasmon losses at the early stage of the low temperature growth.

Of course, a bulk-like ELS spectrum is also obtained in the case of high temperature 3D growth, but for a considerable thicker layer (20 to 30 monolayers). Moreover, even for layers with a mean value of thickness of several thousands Å, there is always a difference in the relative intensity of the 3.9 eV loss in favour of the nearly 2D low temperature growth. It is worth noting that, for high temperature growth, namely above 300°C, the LEED pattern is characteristic of a highly faceted surface which contrasts with the very smooth surface obtained at low temperature. This fact suggests that the 3.9 eV loss is mainly due to surface plasmon excitation (more sensitive to surface roughness than the bulk one), as it has already been proposed to explain similar features in the Ag/Si(111) system [25]. This extreme sensitivity of the surface plasmon on the surface roughness can be of general use to characterize the topology of deposited layers and, as a consequence, to make distinction between different growth mechanisms.

3.2.4. SEM observations

SEM investigations have been performed to obtain more direct information on the topology of Ag epitaxially grown layers.

Microscopic aspects of the layers have been found to depend essentially on the growth temperature. Some photographs of layers grown at different temperatures are reported in fig. 12. As it can be expected from the experimental investigations reported above, layers grown at low temperature are particularly smooth and there is no visible structure in the investigated scale (up to $\times 10^4$) (fig. 12a). Defects in the form of small squares equally distributed over the surface, become clearly visible (fig. 12b) above a growth temperature of about 300°C (it should be kept in mind that above 200°C the layers are (001) oriented). Near 400°C, holes with roughly square forms also develop. In the edges of these holes, facets are well defined when the growth temperature increases up to 500°C (fig. 12c) and the layers are decorated by growth steps (of about 500 Å high in fig. 12d). Projection of the planes which form the edge of the hole in the centre of fig. 12c on the Ag(001) basal plane is given in fig. 13. The bottom of the hole is a square with edges parallel to the ⟨100⟩GaAs axis. This allows a direct determination of the epitaxial relationship which corroborates the LEED analysis, i.e.:

(001)⟨100⟩Ag // {001}⟨100⟩GaAs.

The question of the origin of the growth steps is still largely open. However, it has been suggested that they can be induced by Ga outdiffusion [32]. As we shall see below, diffusion features observed in this range of temperature may support this hypothesis.

3.3. Interfacial diffusion

Interfacial diffusion is one of the effects of thermal aging on metal/GaAs junctions which have great practical importance because it can be at the origin of severe degradations of both metallurgical and electrical properties of these junctions. We have studied the effect of thermal aging by increasing the temperature during the growth, as well as by annealing of the layer after the growth. No special features due to diffusion were found until the growth temperature reached 550°C. Above this temperature, Ga outdiffusion through the Ag layer proceeded more rapidly than the growth itself and became detectable by AES [33]. Fig. 14a shows the Auger spectrum taken after 10^3 s of a 1 Å s^{-1}, 500°C, growth while in fig. 14b the Auger spectrum corresponds to the same layer after 3.5×10^3 s additional deposition at 590°C. Ga peaks corresponding to the $M_3M_4M_4$ and $M_2M_4M_4$ transitions reappear on the edge of the broad Ag peak near 47 eV, with a shift in energy from 50.5 eV/54 eV (in pure GaAs) to 52.5 eV/56 eV. This shift is indicative of a change of Ga bonding from Ga–As covalent to Ga–Ga metallic situations. The Ga outdiffusion is responsible for the complete

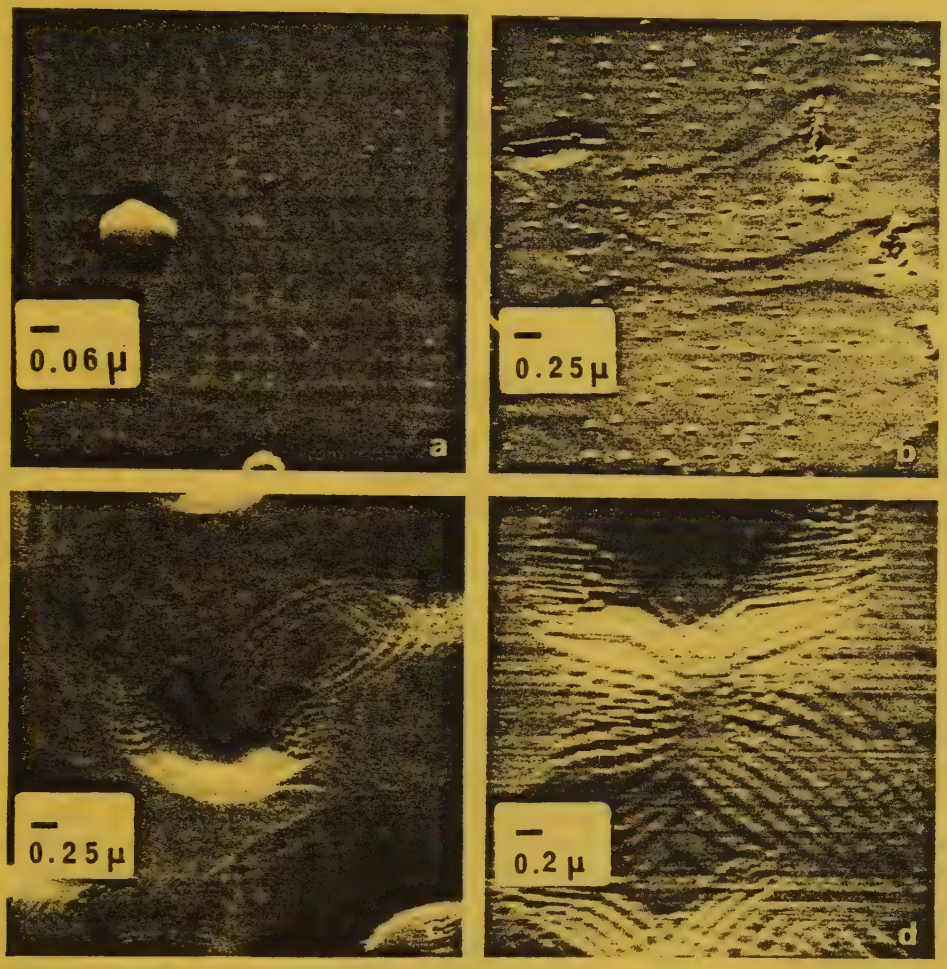


Fig. 12. SEM photographs of thick Ag layers as a function of temperature: (a) 50°C, 0.75 μm, 2 Å s^{-1} deposition rate (small defects are used to focus the microscope and are not representative of the surface which is extremely smooth); (b) 300°C, 0.6 μm, 1 Å s^{-1} deposition rate; (c) 500°C, 0.6 μm, 1 Å s^{-1} deposition rate (edges of the photograph are approximately parallel to the ⟨110⟩ axis of GaAs substrate); (d) same layer as in (c) showing growth steps of about 500 Å high.

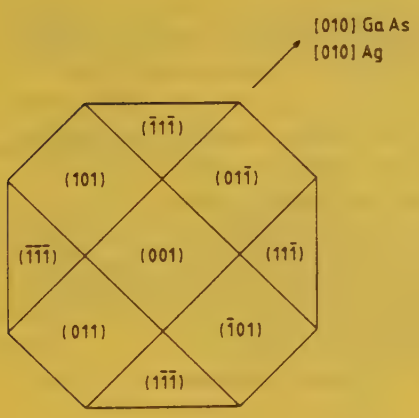


Fig. 13. Planes which form the edges of the hole in the centre of fig. 12c (projection on the Ag(001) plane). The orientation of this figure in respect of GaAs substrate allows a direct determination of the epitaxial relationship, i.e.: (001)⟨100⟩Ag // {001}⟨100⟩GaAs.

vanishing of the LEED diffraction pattern which strongly indicates polycrystalline growth. Annealing after the growth has a similar effect. Ga becomes visible in AES at the surface of a 0.1 μm thick layer grown at low temperature, after about 10 h annealing near 450°C (there is no sensible effect under this temperature).

Such behaviour can be explained by a Ga diffusion in the Ag layer (probably enhanced along the dislocation lines), followed by segregation at the surface.

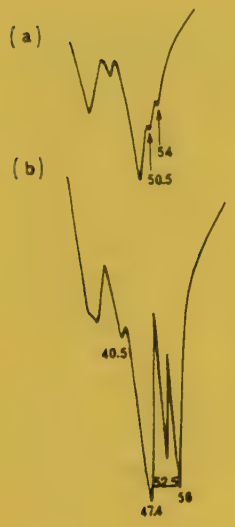


Fig. 14. Auger spectra (dN/dE) showing Ga out-diffusion through a Ag growing layer (energies are in eV): (a) Spectrum taken after 10^3 s of 1 A s^{-1}, 500°C, deposition; small Ga peaks remain visible (shoulders on the side of Ag 47.4 eV peak) at their energy position in GaAs and are probably due to the fact that for this temperature and deposition time the surface is not entirely covered by Ag. (b) Spectrum taken after 3.5×10^3 s additional deposition at 590°C; Ga peaks are considerably higher and shifted in energy.

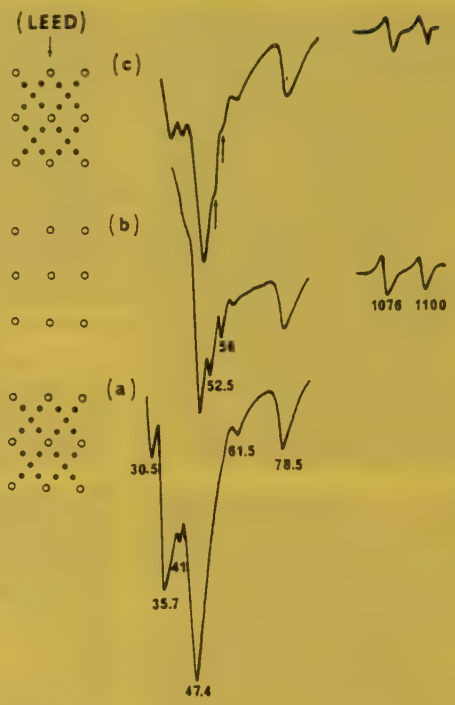


Fig. 15. Auger spectra (dN/dE) showing Ga in-diffusion into the Ag layer (energies are in eV): (a) Spectrum taken on a 0.5 μm, 50°C grown Ag layer; only Ag Auger peaks are visible; the LEED pattern is characteristic of a (011) Ag layer. (b) Spectrum taken after the deposition of about one monolayer of Ga (features at low and high energy are given); LEED superstructure has disappeared. (c) Spectrum taken 10 h after the Ga deposition; note that low energy peaks of Ga have practically disappeared while high energy structure is only slightly modified; superstructure is again visible in the LEED pattern.

This is supported by AES depth profiles which indicate that Ga is only accumulated at the surface and remains at a very low level in the layer.

The fast diffusion of Ga in the Ag layer is well illustrated by the following experiment. About a monolayer of Ga was deposited at the surface of a standard low temperature grown 0.5 μm thick Ag (011) layer; the characteristic LEED pattern of fig. 3a disappeared and only bulk spots remained visible (figs. 15a and 15b). However, after about 10 h (at room temperature), the characteristic Ag(011) LEED pattern reappeared. The comparison of low and high energy Auger lines of Ga in fig. 15c suggest that Ga has diffused into the silver layer [34].

4. Conclusions

In order to gain more insight into the difficult problem of the growth of metals on III–V semiconductors, we have studied in some detail the growth of silver onto GaAs{001}. We have considered three main aspects of this problem: epitaxial relationships, mode of growth and diffusion across the interface.

The first point was studied mainly by LEED. We have found two main orientations of the metal depending only on the direction of the GaAs dangling bonds at the surface and on the growth temperature:
(i) at low temperature (i.e. <200°C)

(011)[100]Ag // (00$\bar{1}$)As [$\bar{1}$10]GaAs
or
(001)Ga [110]GaAs;

(ii) at elevated temperature (i.e. >200°C)

(001)⟨100⟩Ag // {001}⟨100⟩GaAs.

In the case of (001) orientation, the use of SEM enabled a direct determination of the epitaxial relationship.

The layers of both types present surface superstructures in LEED: an incomplete c(4 × 4) is found for the (011) orientation while a c(6 × 6) characterizes the (001) orientation.

The mode of growth was investigated by the classical Auger signal-time method as well as by new approaches using Auger line shape variations and electron loss spectroscopy. Growth temperature, growth rate and residual vacuum have been found to be the main parameters which control the mode of growth. For low temperature (i.e. <100°C), low residual pressure (i.e. $< 5 \times 10^{-10}$ Torr) and relatively high growth rate (i.e. ≥ 1 Å s^{-1}) the growth occurs in a layer-by-layer mode (Frank–Van der Merwe mode). When the growth temperature or the residual pressure increases, as well as when the growth rate decreases, the growth departs progressively from this mode and becomes three-dimensional. This behavior was confirmed by the study of Auger line shape variations of the Ag MNN doublet and by the analysis of electron loss spectra.

AES was also used to provide information on interfacial diffusion, by following the effects of increasing temperature during the metal overgrowth and of annealing at controlled temperature after the growth interruption. It was found that metallic Ga out-diffuses extremely fast from the GaAs substrate at elevated temperature (>500°C) and segregates at the surface of the growing layer, even for relatively high growth rate (1–2 Å s^{-1}). Annealing of a low temperature grown layer, at 450°C or above, gave the same type of results.

Acknowledgments

We would like to thank J.P. Biberian, A. Cross, J. Derrien, F. Salvan (University of Marseille) and M. Sauvage (University of Paris VI) for valuable discussions. We also acknowledge the collaboration of our colleagues of the MBE group P. Delescluse, F. Dezaly, P. Etienne and J.P. Lévy.

References

[1] R. Ludeke, L.L. Chang and L. Esaki, Appl. Phys. Letters 23 (1973) 201.
[2] J. Massies, P. Etienne and N.T. Linh, Surface Sci. 80 (1979) 550.
[3] J. Massies, J. Chaplart and N.T. Linh, Solid State Commun. 32 (1979) 707.
[4] A.Y. Cho and P.D. Dernier, J. Appl. Phys. 49 (1978) 3328.
[5] W.C. Marra, P. Eisenberger and A.Y. Cho, J. Appl. Phys. 50 (1979) 6927.
[6] R. Ludeke, G. Landgren and L.L. Chang, in: Proc. IVC-8, ICSS-4, ECOSS-3, Cannes, 1980, Le Vide S 201 (1980) 579.
[7] P.M. Petroff, L.C. Feldman, A.Y. Cho and R.S. Williams, in: Proc. 2nd Intern. Workshop on MBE, Cornell University, 1981, to be published.
[8] G. Landgren and R. Ludeke, Solid State Commun. 37 (1981) 127.
[9] J.S. Vermaak, L.W. Snyman and F.D. Auret, J. Crystal Growth 42 (1977) 132.
[10] R.F.C. Farrow, A.G. Cullis, A.J. Grant and J.E. Pattison, J. Crystal Growth 45 (1978) 292.
[11] R.F.C. Farrow, A.G. Cullis, A.J. Grant, G.R. Jones and R. Clampitt, Thin Solid Films 58 (1979) 189.
[12] J.R. Waldrop and R.W. Grant, Appl. Phys. Letters 34 (1979) 630.
[13] P. Etienne, J. Massies and N.T. Linh, J. Phys. E10 (1977) 1153.
[14] J. Massies, J. Chaplart and N.T. Linh, Rev. Tech. Thomson–CSF 12 (1980) 282.
[15] J. Massies, unpublished results.
[16] J. Massies and N.T. Linh, Surface Sci., in press.
[17] M. Sauvage and J. Massies, to be published.
[18] E. Bauer, Thin Solid Films 12 (1972) 167.
[19] G.E. Rhead, J. Vacuum Sci. Technol. 13 (1976) 603.
[20] M.P. Seah, Surface Sci. 32 (1972) 703;
D.C. Jackson, T.E. Gallon and A. Chambers, Surface Sci. 36 (1973) 381.
[21] P.W. Palmberg and T.N. Rhodin, J. Appl. Phys. 39 (1968) 2425;
J.M. Guglielmacci and M. Gillet, Thin Solid Films 68 (1980) 407.
[22] R. Kern, Bull. Mineral. 101 (1978) 202.
[23] S.S. Chao, E.A. Knabbe and R.W. Vook, Surface Sci. 100 (1980) 581.
[24] See for example:
P. Weightman, J. Phys. C9 (1976) 1117;
S. Aksela, H. Aksela, M. Vuontisjärvi, J. Väyrynen and E. Lähteenkorva, J. Electron. Spectrosc. Related Phenomena 11 (1977) 137.
[25] J. Derrien, G. Le Lay and F. Salvan, J. Physique 39 (1978) L 287.
[26] R. Ludeke and A. Koma, J. Vacuum Sci. Technol. 13 (1976) 241.
[27] J. Massies, P. Etienne, F. Dezaly and N.T. Linh, Surface Sci. 99 (1980) 121.

[28] R.A. Pollak, L. Ley, F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk and D.A. Shirley, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 3 (1974) 381.
[29] A. Otto and E. Petri, Solid State Commun. 20 (1976) 823.
[30] J.Z. Daniels, Z. Physik 203 (1967) 235.
[31] J.P. Gaspard, J. Derrien, A. Cros and F. Salvan, Surface Sci. 99 (1980) 183.
[32] R. Kern, Private communication.
[33] This temperature was determined for a relatively high growth rate (1 Å s^{-1}) and may be sensibly lowered by decreasing the growth rate.
[34] The fact that low energy Ga Auger peaks (low escape depth) decrease, while those situated at high energy do not change markedly, is significative of a slight moving of Ga into the Ag layer.

A.III.3

Ag $M_{4,5}$ $N_{4,5}$ $N_{4,5}$ AUGER LINESHAPE VARIATION DURING THE EPITAXIAL GROWTH OF Ag ONTO GaAs {001}

Ag $M_{4,5}$ $N_{4,5}$ $N_{4,5}$ Auger lineshape variation during the epitaxial growth of Ag onto GaAs {001}

Jean MASSIES and NUYEN T. LINH
THOMSON-CSF Laboratoire Central de Recherches
BP 10 91401 ORSAY (FRANCE)

Physics Abstracts :

68.55 - 79.20 H

Journal de Physique (Juin 82)

- titre français :

Variation de forme de la transition Auger Ag $M_{4,5}$ $N_{4,5}$ $N_{4,5}$ au cours de la croissance épitaxiale de Ag sur GaAs {001}.

- titre de têtes de pages :

Ag $M_{4,5}$ $N_{4,5}$ $N_{4,5}$ Auger lineshape variation

RESUME

Nous reportons la variation de forme de la transition Auger $M_{4,5}\,N_{4,5}\,N_{4,5}$ de l'argent au cours de la croissance épitaxiale de ce métal sur des couches GaAs {001} obtenues *in situ* par la technique EJM (epitaxie par jets moléculaires). Cette variation depend fortement du mode de croissance de la couche métallique. Nous proposons de l'expliquer par un effet d'état solide intervenant progressivement sur la forme du pic Auger lors de la croissance couche par couche (2D) et beaucoup plus rapidement lors de la formation de cristallites (3D).

ABSTRACT

We report on the Ag $M_{4,5}$ $N_{4,5}$ $N_{4,5}$ Auger lineshape variation which occurs during the epitaxial growth of Ag onto GaAs {001} layers grown *in situ* by MBE (molecular beam epitaxy). This variation depends strongly on the mode of growth of the metallic layer. We suggest that it is due to a solid-state effect which acts progressively in the case of a layer-by-layer (2D) growth and more rapidly when the growth involves the formation of 3D clusters.

1 - INTRODUCTION

As first pointed out by LANDER (1) thirty years ago, Auger lineshape may contain useful informations on valence electronic structure and local arrangement of atoms, provided that valence states are involved in the Auger process. The last decade, a great experimental and theoretical effort has been devoted to the study of the electronic informations which can be extracted from Auger lineshape analysis (ALA) of free atoms and molecules or solids, in particular for core-valence-valence (CVV) Auger transitions (2). In this paper we will focus our attention on Auger CVV lineshape change associated with the transition from isolated free atoms (vapour phase) to bulk materials (solid phase). Recent high resolution measurements (3-6) have shown that there are important differences in position and breadth of Auger lines of a given element between vapour and solid phases. Shifts to higher kinetic energy of Auger transitions related to the transformation into the solid state are due to extra-atomic relaxation coming presumably from the screening of the atomic potentials by the conduction electrons (from 10 to 15eV for Zn, Ag, Cd (3) (6)), while the general broadening of the lines in the condensed phase is mainly associated with the broadening of the final states in solids (4). Concerning Auger lineshape changes associated with vapour-solid transition the situation is more complex. The studies of Auger spectra involving one level in the valence band (CCV transitions) of quasi-free electron metals (Li, Be,Al) or covalent semiconductors (Si) have shown that in the solid state the lineshape is directly correlated to the valence band density of states of the material. If two levels

in the valence band are involved in the Auger process (CVV transitions), the observed lineshape is then the valence-band density of states convoluted with itself. On the contrary, lineshapes of CVV Auger transitions involving levels in narrow d band metals (Cu, Zn, Ag, Cd, In...) are controled by final state effects associated with multiplet splitting in the two-hole final configuration. Fine structures of these transitions can be indexed in terms of RUSSEL-SAUNDERS coupling (LS) and therefore such Auger spectra are termed quasi-atomic, as opposed to the previous band-like spectra.

SAWATZKY (7) has shown that the relevant criterion to distinguish between these opposite behaviours of CVV transitions in solids, is to compare the effective hole-hole Coulomb interaction (V_{eff}) in the final sate with the valence bandwidth (W). Applying this criterion in the case of d-band metals, two limit cases result :

i) if $V_{eff} << 2\ W$ (where W is the width of the one electron d band, see discussion in ref. 8) the Auger lineshape is band-like;

ii) if $V_{eff} >> 2\ W$ the Auger lineshape is quasiatomic (the repulsive Coulomb energy between the two holes on a same site being larger than the bandwidth, the holes cannot rapidly decay into the valence band for energy conservation reasons (7, 9, 10)).

However, no firm prediction about the forme of the spectrum can be made when $V_{eff} \sim 2\ W$, which is

actually the case of Ag. In that particular case, PARRY-JONES et al. (5) have suggested that both atomic and residual bandlike features are present in the $M_{4,5}\,N_{4,5}\,N_{4,5}$ spectra of solid Ag. The recent study of free silver atoms by VÄYRYNEN et al. (6) has confirmed that several features observed by the previous authors are not present in the $M_{4,5}\,N_{4,5}\,N_{4,5}$ Auger spectra of vapour Ag and therefore are due to solid state effects

The study of the first steps of the growth of metals from the vapour phase, and therefore of the transition from quasi-isolated atoms to bulk material, can be a complementary way to investigate the solid state contributions to the lineshape of Auger transitions Moreover, depending on the nature of the substrate this type of experiment may also provide informations on electronic interactions between substrate and deposit. Experiments following this approach have been recently reported in some details in the systems Pd/Cu (11), Cu/NaCl (12), Ag/Si (13)and preliminarily in Ag/GaAs system (14).

We report in this paper more detailed results concerning $M_{4,5}\,N_{4,5}\,N_{4,5}$ Auger lineshape variations during the epitaxial growth of Ag onto GaAs {001}. These results will be discussed in the light of the recently published data in the different systems cited above.

2 - EXPERIMENTAL DETAILS

The UHV system used for this study is based on molecular beam epitaxy (MBE). It has been developped in our laboratory and already been described (14, 15). Ag was evaporated from a Knudsen type cell on surfaces of *in situ* MBE grown GaAs {001} layers. During Ag deposition the pressure was kept below 3×10^{-10} Torr by extensive N_2 liquid cooling. More detailed description of the process has been reported elsewhere (14). The Ag deposition was monitored by a quadrupole mass spectrometer (16) and the thickness of the layers was measured after the growth by using a NOMARSKY polarization interferometer and a stylus instrument (TALYSURF). Therefore the thicknesses indicated for the data corresponding to initial stages of the growth are extrapolated from the value measured *a posteriori* on the thick layer and does not take into account possible variations of the Ag sticking coefficient. The growth of Ag was followed mainly by low energy electron diffraction (LEED), and Auger electron spectroscopy (AES). Secondary electrons excited by a 2 KeV electron beam in normal incidence were collected by a standard CMA (OPC 103 RIBER) with a resolution in energy $\frac{\Delta E}{E}$ of about 0.4%. Auger spectra were recorded in the derivative mode $\left(\frac{dN}{dE}\right)$ with a modulation amplitude of 1V peak to peak. All the spectra presented here were taken at room temperature.

3 - RESULTS

In a previous study (14), we have shown that in certain conditions, Ag grow in a layer-by-layer (2D) fashion on GaAs {001} surfaces. The key parameters which control this type of growth were found to be the growth temperature which should be low (< 100°C), the growth rate, and the residual pressure. As previously discussed, the two latter are closely correlated : 2 D growth is expected to occur for very low residual pressure and relatively high growth rate. As a matter of

fact, in our MBE system (residual pressure during Ag growth $\sim 2 \times 10^{-10}$ Torr), the growth departs progressively from the ideal 2 D growth below a critical growth rate of about 1 $\mathring{A}.s^{-1}$, as shown by Auger signal versus time experiments (14). Increase of the growth temperature has drastic effect on the growth process : high growth temperature (> 300°C) lead to the formation of 3D crystallites and therefore, the topography of the Ag layer is strongly modified. Moreover the temperature of growth control the epitaxial relationship between Ag and the GaAs {001} substrate : below 200°C Ag grow with (011) orientation while above this temperature the Ag layer is oriented (001) (14).

It is worth noting that from Auger and electron loss spectroscopies (14) there is no evidence of chemical reactions between Ag and GaAs, even at temperature exceeding 300°C. In particular, during the deposition of the first monolayers of silver, there is no apparent deformation or shift in energy for the low energy transitions of GaAs i.e. As M_4 VV (33eV), As M_3 M_4 M_4 (39 eV), As M_2 M_4 M_4 (44 eV), Ga M_3 M_4 M_4 (50 EV) and Ga M_2 M_4 M_4 (54 eV). It must be added that this behaviour is in very good agreement with the XPS spectra of As 3d and Ga 3d levels during Ag adsorption on GaAs reported by WALDROP and GRANT (17).

In order to investigate the correlations between the topography of the growing layer and the Ag Auger lineshape, we have carried out a systematic study of the Auger lineshape variation during over 15 different Ag growth experiments. Trends in this variation are closely connected with the driving paramaters of the growth recalled above. We present here typical results obtained for pure 2 D growth (1 $\mathring{A}.s^{-1}$, 50°C), mixture of 2 D and 3 D growth (0.16 $\mathring{A}.s^{-1}$, 50°C) and 3 D growth (1 $\mathring{A}.s^{-1}$, 500°C; 0.16 $\mathring{A}.s^{-1}$, 400°C). In

order to represent the lineshape variation of the Ag $M_{4,5}\,N_{4,5}\,N_{4,5}$ doublet with increasing Ag thickness, we have plotted the variations of the expressions R_1 and R_2, which are ratios of intensities of typical features of the derivative spectrum as indicated in fig. 1.

Consider first the case of 2 D growth. We have reported in fig. 2 the variation of R_1 during low temperature (50°C) growth of (011) Ag with a growth rate of 1 $\mathring{A}.s^{-1}$, onto a GaAs $(00\bar{1})$As c (2 x 8) surface (18) freshly prepared *in situ* by MBE. R_1 decreases with increasing Ag thickness from the very first steps of the growth until about 30 $\mathring{A}$ deposited, where it reaches its bulk value. Only slight fluctuations are superimposed on the general monotonic decrease of R_1. If we consider now the Auger lineshape variation corresponding to experiments in which the growth departs slightly from the pure 2 D growth mode (Fig. 3), we can see that the R_1 value decreases more rapidly relative to the *equivalent* thickness of Ag deposited. It is worth noting here that this thickness actually corresponds to a *mean* thickness deposited over the whole substrate, since the growth conditions of fig. 2 data favour a mixture of 2 D and 3 D growth. On the contrary, high temperature data of both Fig. 2 and Fig. 3 correspond to strict 3 D growth as indicated by LEED, AES and SEM observations (14). For this data two remarks should be made :

i) experimental values of R_1 are found to be highly scattered

ii) the previous general decrease of R_1 is not found here, R_1 beeing roughly at its bulk value from the very first steps of the growth.

Now let us see what is the signification of the decrease of the quantity R_1. It means that the intensity of the

$M_4\ N_{4,5}\ N_{4,5}$ peak increases comparatively more than that of $M_5\ N_{4,5}\ N_{4,5}$ parent line when the Ag layer is going thicker. Variations of the MNN doublet lineshape induced by changes in the relative intensities of the two parent lines should also modify the value of the R_2 parameter, since it represents the difference between negative derivative maximum value of the $M_5\ N_{4,5}\ N_{4,5}$ transition and the positive derivative maximum value of the $M_4\ N_{4,5}\ N_{4,5}$ one, normalized as indicated in Fig.1. Therefore, if the above interpretation of R_1 variation is correct, an increase of R_2 with Ag thickness can be now expected for low temperature data, while for high temperature data, R_2 should not markedly change. It is indeed the case as it can be seen on Fig. 4 and Fig. 5. Moreover, as it was observed for the R_1 factor, R_2 bulk value is reached more rapidly in the intermediate 2 D - 3 D growth (Fig. 5) than in pure 2 D growth (Fig. 4). The scattering of the R_2 values greatly increases for high temperature data, which is also very similar to the behaviour of R_1 reported above.

An additional point of interest to mention here corresponds to the variation in energy positions of the two $M_{4,5}\ N_{4,5}\ N_{4,5}$ parent lines. The energy separation of the derivative doublet lines, due to spin orbit splitting of the 3d level, seems to be constant ($\sim$ 5.5 eV) within the experimental incertitude during the growth. It should be noted first that this energy separation is measured between maximum (or minimum) derivative peaks, and therefore does not exactly correspond to the separation of peaks in N (E) spectrum ($\sim$ 6 eV; see ref. 4 for example) due to lineshape effects. On the other hand, the nearly constant value of the separation measured in derivative spectra seems to indicate that the broadening expected from solid state

effects, affect the two parent lines in a similar way. While the energy separation of the doublet lines does not seem to vary, there are both shifted by about 1eV to higher kinetic energy, from the early stage of the growth to the completion of the first few (∿ 2) equivalent monolayers deposited (from 350.5 eV/ 356 eV to 351.5 eV/357 eV (19)). This shift can be a consequence of an increase in the extra-atomic relaxation which is expected to occur when going from quasi-isolated atoms to bulk material. However the accuracy of our energy measurements is presently not sufficient to be more precise on this particular point.

4 - DISCUSSION

The two-hole final state configuration of the Ag $M_{4,5}\ N_{4,5}\ N_{4,5}$ transition has been treated in intermediate coupling (jj, LS) by several authors (4, 5). They have shown that the main features of the Auger lineshape can be associated with the LS terms, since they give the largest contribution to the eigenvector of each final state level. However, as we have reported above, bandlike features have also been observed for Ag in the solid state (5). Consider first the features of Ag $M_{4,5}\ N_{4,5}\ N_{4,5}$ spectrum which can be well described in terms of atomic multiplet calculations. In the typical derivative spectra reported in Fig. 1 the first large oscillation ($M_5\ N_{4,5}\ N_{4,5}$) is mainly associated with $^1G_4$ and $^3F_4$ lines which are not resolved here, and the small oscillation in the lower energy side of the main peak, to $^1S_0$ line. The shape of the second large oscillation termed $M_4\ N_{4,5}\ N_{4,5}$, is mainly due to unresolved

contributions from $^1G_4$ and $^3F_3$ lines. Let us see now what are the characteristic features which can be expected from band structure effects. From the high-resolution XPS studies of the Ag $M_{4,5}$ $N_{4,5}$ $N_{4,5}$ transition in free Ag atoms (6) as well as in dilute Ag alloys (20) and during the Ag growth onto a Si substrate (13), the main solid state effects on the lineshape can be summarized as follows :

i) for both the two groups of lines, namely ^3F M_5 $N_{4,5}$ $N_{4,5}$ and M_4 $M_{4,5}$ $N_{4,5}$ transitions, the components, which are quite well resolved in quasi-free diluted or adsorbed atoms, decrease in intensity in the solid state and appear only as shoulders in the high energy side of the $^1G_4$ peaks;

ii) a residual bandlike feature, theoretically predicted by CINI (9) and SAWATZKY (7), appears as a broad shoulder on the high energy side of the Ag M_4 $N_{4,5}$ $N_{4,5}$ bulk spectrum.

The progressive change in the shape of the spectrum which occurs during the transition from quasi-isolated Ag atoms, diluted in a matrix of a simple metal or adsorbed on a foreign substrate, to bulk material can be explained by the variation of Ag 4d valence state width (W). These states are narrower for adsorbed or diluted Ag atoms, as a consequence V_{eff} becomes greater than 2 W, and then the atomic character of the spectrum increases.

It is obviously difficult to compare the results obtained on high resolution XPS experiments and our standard Auger measurements. However if we consider derivative spectra reported in Fig. 1, some observations can be made on the differences in the lineshape between the very first stepsof the growth (Fig. 1.a) and the thick layer (Fig. 1b). The main difference is certainly associated with the change in relative intensities of the largest oscillations which is actually represented by the variation of R_1 and R_2 factors reported above. However there is also a small difference on the high energy side of the $M_4\ N_{4,5}\ N_{4,5}\ (^1G_4, ^3F)$ main oscillation. The broad shoulder observed in the case of the thick layer (Fig. 1b) is not present in the very first steps of the growth (Fig. 1a). We can reasonably think that this structure is of the same nature than the one observed in bulk silver previously reported, namely associated with band structure effects. We think therefore that the lineshape variation involved in the variation of R_1 and R_2 is also related to solid state effect. Since such measurements of lineshape variation have not been made in previous high resolution work it is difficult to discuss the exact mechanism involved in this variation. However if we consider the data of DUFOUR et al. obtained on the Ag (111)/Si (111) system (13), it seems that there is also a difference in the ratio of the two main $^1G_4$ peaks of $M_5\ N_{4,5}\ N_{4,5}$ and $M_4\ N_{4,5}\ N_{4,5}$ lines from submonolayer coverage to thick Ag layer, which may correspond to the R_1 and R_2 variations reported here.

In view of this hypothesis, how to explain that the behaviour of R_1 and R_2 depends on the mode of growth? For 2 D or quasi-2 D growth, the variations of these parameters can be explained by a progressive transition from quasi-isolated Ag atoms to buk material. This transition corresponds to a continuous increase of the coordination number which has been found the main parameter involved in the observed band effects in infinite systems (21). We can tentatively explain the quasi-constant values of R_1 and R_2 observed from the first step of highly 3 D growth to the obtention of a thick layer, by considering that atoms are, from the beginning of the growth, agglomerated in clusters where the coordination number is not too far from that of bulk material (14). This hypothesis seems reasonable since tight-binding calculations (22) as well as experimental investigations (21) have shown that clusters of about 5×10^2 to 10^3 atoms are sufficient to obtain a band structure similar to that of bulk material. This corresponds to clusters of about 30 to 40 Å in diameter, which is not very high if we consider the conditions of growth corresponding to the present data (flux from $\sim 5 \times 10^{13}$ to $\sim 3 \times 10^{14}$ atom $\times$ cm^2 $\times$ s^{-1}). The large fluctuations observed in R_1 and R_2 values for high temperature data can be tentatively associated with brusque variations in cluster size due to 2 D - 3 D instabilities (23).

An alternative way to account for the Auger lineshape variation of a material growing onto a

foreign substrate, is the one proposed by CHAO et al. (11). They suggest that the lineshape varies with the thickness of the deposit due to strain relaxation. In the present work we have no experimental observation which may strongly support this model. However a progressive strain relaxation in 2 D growth when the layer is going thicker may explain the monotonic variation of R_1 and R_2. On the other hand, the results concerning high temperature growth may be associated with the fact that they correspond to 3 D clusters where interfacial strain effects are considerably reduced. In turn, the data of CHAO et al. (11) may be explained in terms of solid state effects. In particular they have suggested that small oscillations in Auger lineshape of a material growing in a 2 D way (that we have also occasionally observed, but not so well defined in periodicity) are associated with variation of the step density at the growth interface. In view of the model discussed above, it can be well explained by considering that atoms at the edge of steps have a coordination number different from that of the bulk, and therefore have a different contribution to the Auger lineshape.

REFERENCES

(1) LANDER, J.J. PHys. Rev. 91 (1953) 1382

(2) See for example the recent report on Auger lineshape analysis by D.R. JENNINSSON
J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980) 172

(3) AKSELA, S., AKSELA, H., VUONTISJÄRVI, M., VÄYRYNEN, J. and LÄHTEENKORVA
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 11 (1977) 137

(4) MARIOT, J.M. and DUFOUR, G.
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 13 (1978) 403

(5) PARRY-JONES, A.C., WEIGHTMAN, P. and ANDREWS, P.T.,
J. Phys. C. : Solid St. Phys. 12 (1979) 1587

(6) VÄYRYNEN, J., AKSELA, S., KELLOKUMPU, M. and AKSELA, H.
Phys. Rev. A 22 (1980) 1610

(7) SAWATZKY, G.A. Phys. Rev. lett. 39 (1977) 504

(8) WEIGHTMAN, P., ANDREWS, P.T., and PARRY-JONES, A.C.
J. Phys. C. : Solid St. Phys. 12 (1979) 3635

(9) CINI, M., Solid State Comm. 20 (1976) 605 and 24 (1977) 681

(10) FEIBELMAN, P.J. and McGUIRE, E.J.
Phys. Rev. B 15 (1977) 3575

(11) CHAO, S.S., KNABBE, E.A. and VOOK, R.W.
Surface Sci. 100 (1980) 581
CHAO, S.S., VOOK, R.W. and NAMBA, Y.
J. Vac. Sci. Technol. 18 (1981) 695

(12) NAMBA, Y., VOOK, R.W. and CHAO, S.S.
Surface Sci. 109 (1981) 320

(13) DUFOUR, G., MARIOT, J.M., MASSON, A. and ROULET, H.
J. Phys. C. Solid St. Phys. 14 (1981) 2539

(14) MASSIES, J. and NUYEN T. LINH
J. Cryst. Growth 56 (1982) 25

(15) MASSIES, J., CHAPLART, J., and LINH, N.T.
Rev. Techn. Thomson-CSF 12 (1980) 282

(16) ETIENNE, P, MASSIES, J. and LINH, N.T.
J. Phys. E 10 (1977) 1153

(17) WALDROP, J.R. and GRANT, R.W.
Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 630

(18) All the Ag growth experiments reported here have been made on this type of surface. For more details on reconstructions which occur on GaAs {001} surfaces see for example MASSIES, J., ETIENNE, P., DEZALY, F. and LINH, N.T.
Surface Sci. 99 (1980) 121

(19) These values are taken at the points of maximum negative slope ont the first derivative of the energy distribution and are not corrected for the work function of the collector.

(20) WEIGHTMAN, P., and ANDREWS, P.T.
J. Phys. C : Solid St. Phys. 13 (3529) 1980

(21) See for example the recent work of ROULET, H., MARIOT, J.M., DUFOUR, G. and HAGUE, C.F.
J. Phys. F. : Metal Phys. 10 (1980) 1025
and references therein.

(22) CYROT-LACKMANN, F., DESJONQUERES, M.C., and GORDON, M.B.
J. Physique Coll. 38 C2 (1977) 57

(23) 2 D - 3 D instabilities have been reported for example in Au/Mo system :
GILLET, E. and GRUZZA, B.
Surface Sci. 97 (1980) 553

FIGURE CAPTIONS

FIG. 1 :

Derivative spectra $\left(\frac{dN}{dE}\right)$ of Ag $M_{4,5}$ $N_{4,5}$ $N_{4,5}$ transitions

a) about 2×10^{-1} Ag (011) monolayers deposited (0.16 Å. s^{-1}; 50°C)

b) thick Ag (011) or (001) layer

FIG. 2 :

Variation of R_1 as a function of Ag deposition time for a growth rate of 1 Å s^{-1}. The thickness given in abscissa corresponds to an ideal 2D Ag growth and should be understood as indicative of the equivalent mean thickness over the surface in case of high temperature data (3D growth, see text).

FIG. 3 :

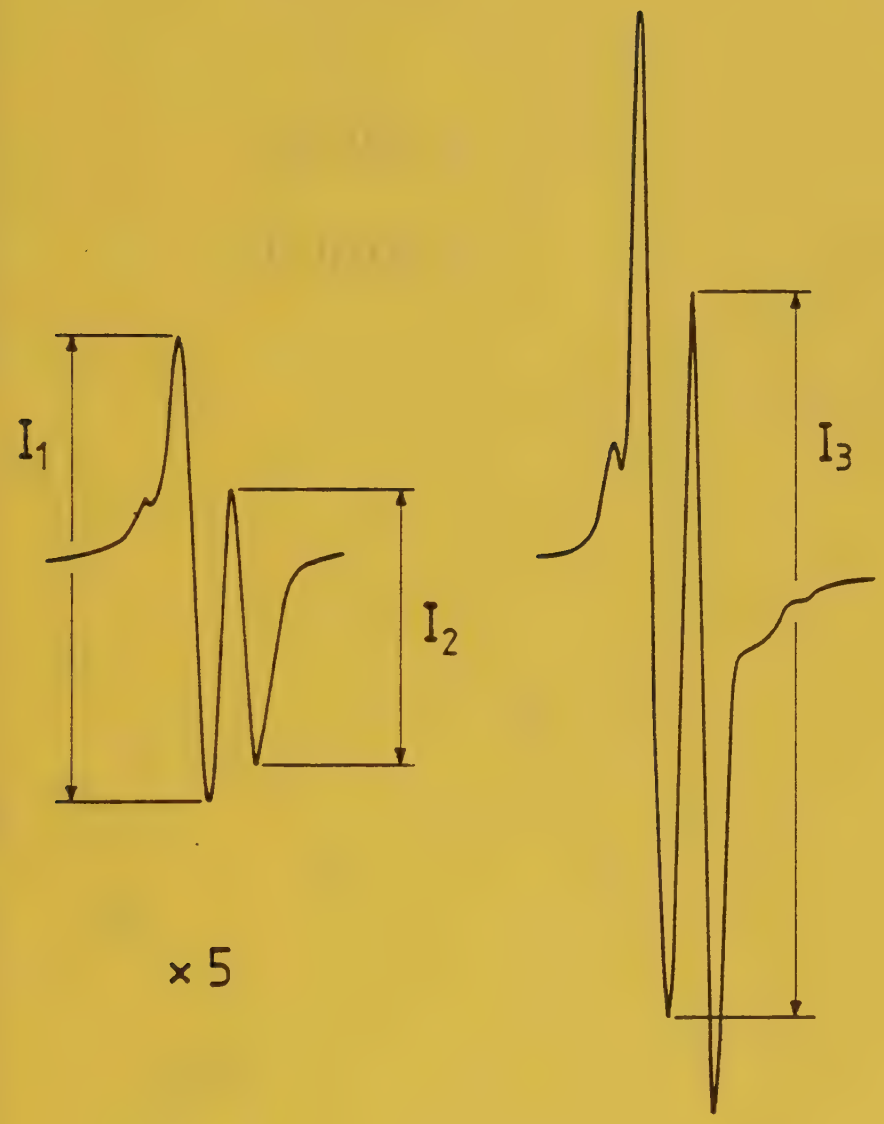
Variation of R_1 as a function of Ag deposition time for a growth rate of 0.16 Å.s^{-1}. Same remark as in Fig. 2 for thickness indications

FIG. 4 :

Variation of R_2 for experimental points corresponding to the Fig. 2 data.

FIG. 5 :

Variation of R_2 for experimental points corresponding to the Fig. 3 data.



$$R_1 = \frac{I_1 - I_2}{I_1}$$

$$R_2 = \frac{I_3}{I_1}$$

Fig. 1

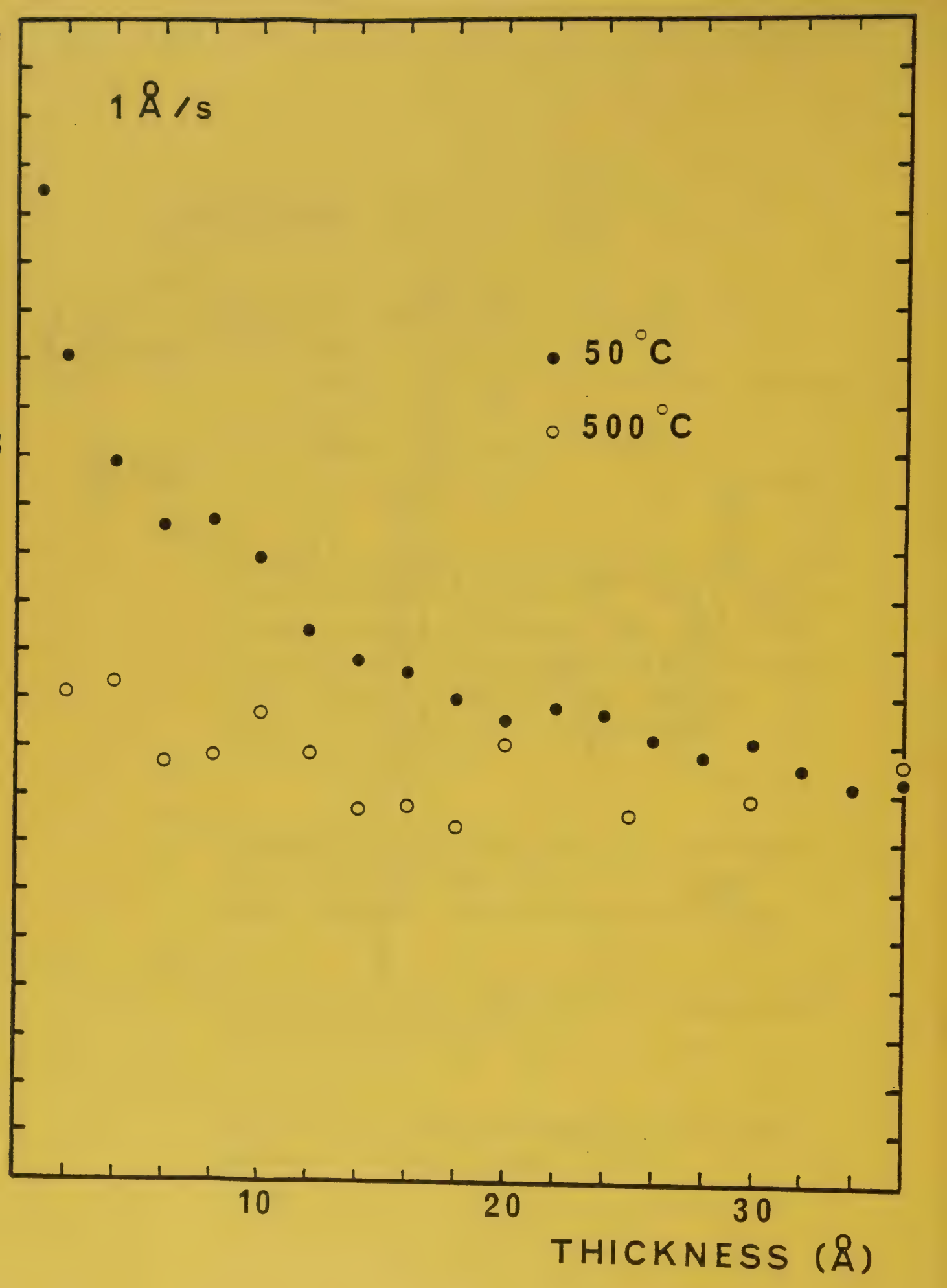


Fig. 2

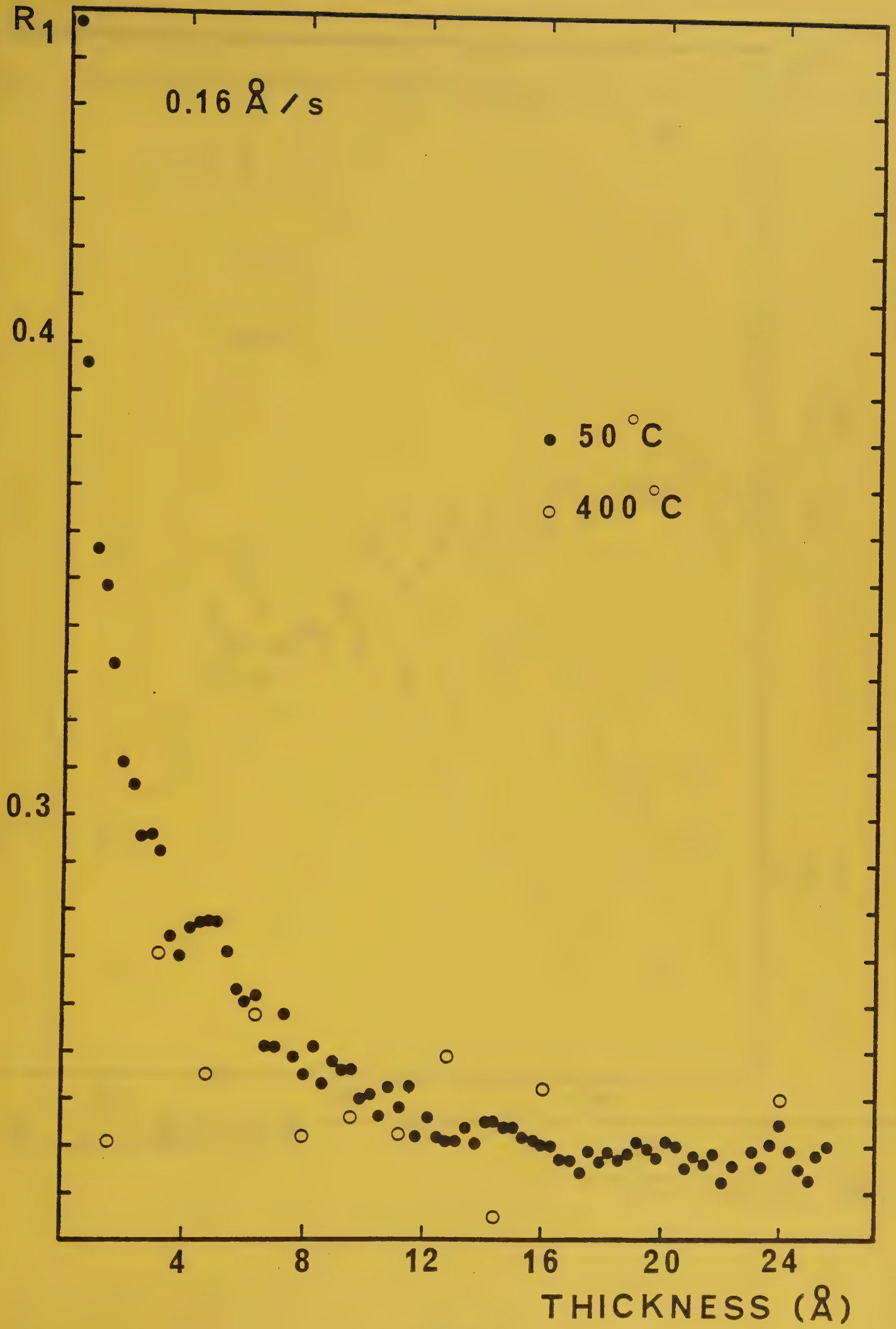


Fig. 3

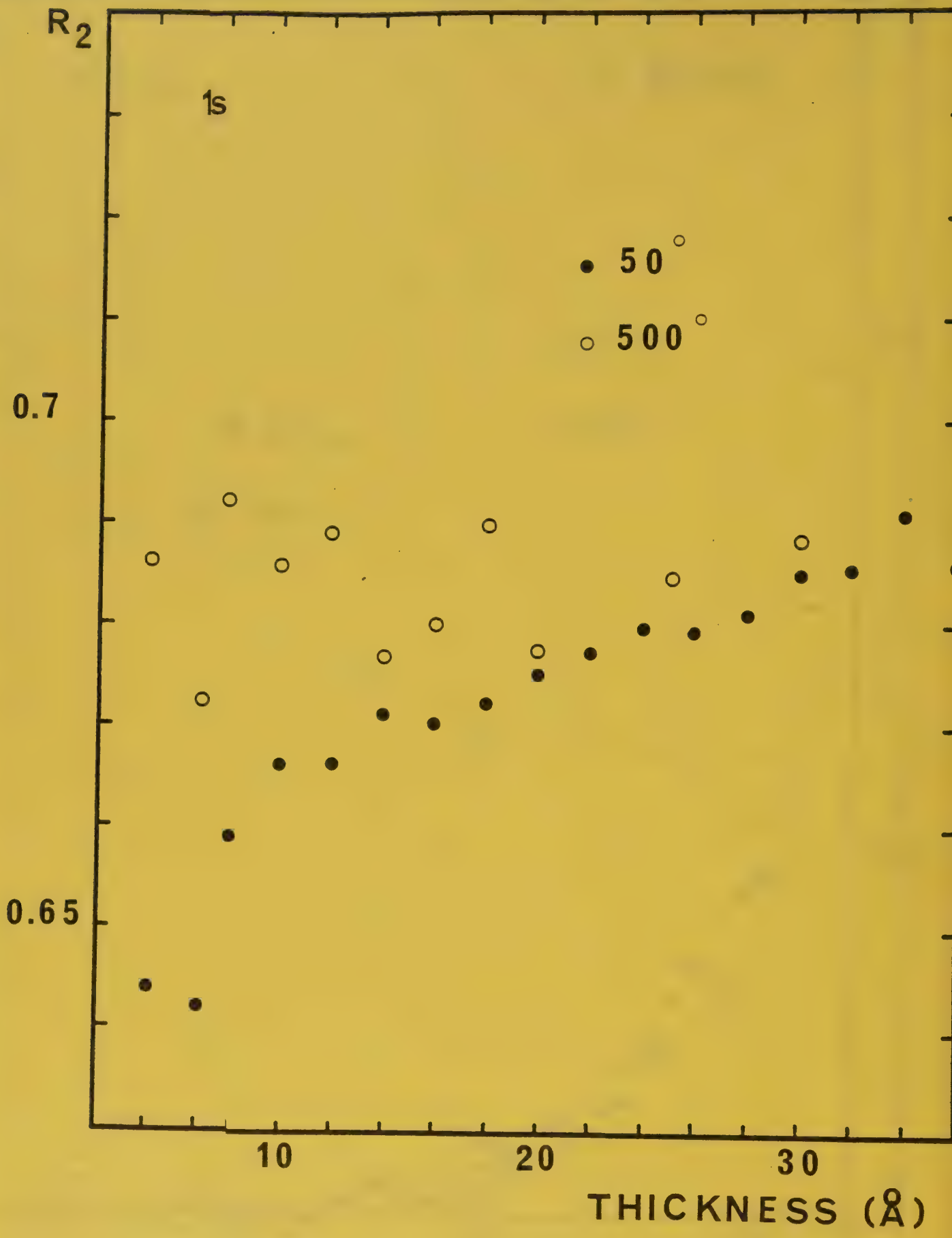


Fig. 4

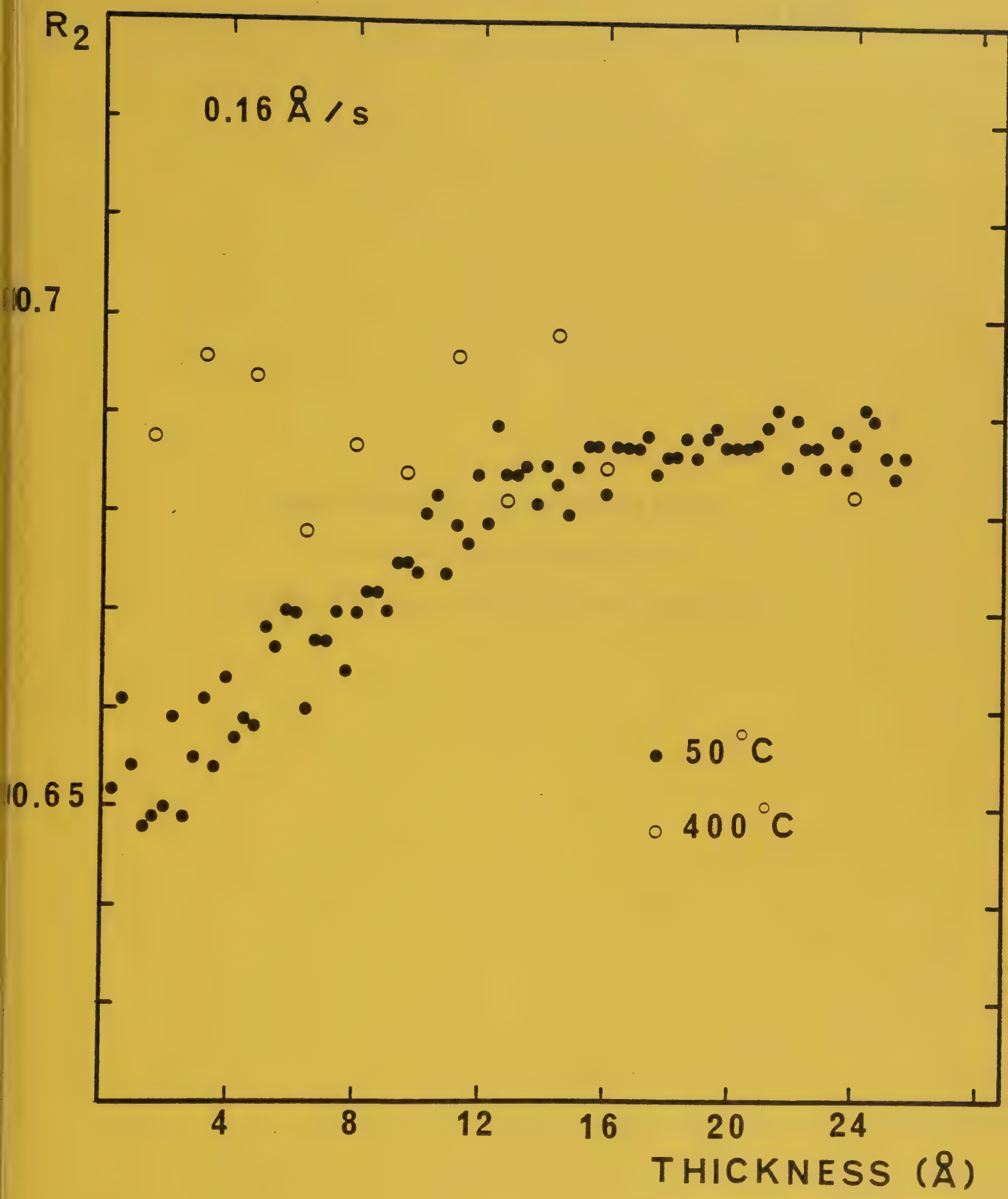


Fig. 5

A.III.4

CHARACTERISATION OF MBE GROWN SILVER LAYERS ON {001} GaAs SURFACES BY SYNCHROTRON RADIATION PLANE WAVE TECHNIQUES

CHARACTERIZATION OF MBE GROWN SILVER LAYERS ON (100) GaAs SURFACES BY SYNCHROTRON RADIATION PLANE WAVE TECHNIQUES

Michèle SAUVAGE
Laboratoire de Minéralogie - Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu 75230 PARIS Cedex (France) et Laboratoire LURE, CNRS - Université Paris Sud bâtiment 209C, 91405 ORSAY (France)

and

Jean MASSIES
THOMSON-CSF Laboratoire Central de Recherches, B.P. 10
91401 ORSAY (France)

Soumis au Journal of Crystal Growth

Abstract

Silver layers grown by MBE over (001) GaAs surfaces have been characterized by synchrotron radiation plane wave techniques. The layer is either (110) or (001) oriented depending on wether the initial growth temperature is kept below 200C. When probed by an extended plane wave (110) layers show an overall rotation $\Delta\phi$ between $(110)_{Ag}$ and $(001)_{GaAs}$ around an axis close to $[110]_{Ag}$ with $\Delta\phi$ values ranging from a few ten seconds to 0.5°. The $\Delta\phi$ dependence on the growth rate, the temperature schedule and the substrate surface structure is discussed. The mosaic spread δe in the layer is found anisotropic both for (110) and (001) layers and a clear correlation is established between $\Delta\phi$ and δe : optimal growth conditions are selected leading to minimal values for $\Delta\phi$ and δe and hence to maximum subgrain diameter (100μm). Plane wave images show preferred orientations in the subgrain boundary pattern.

1 - INTRODUCTION

Metallic overgrowths deposited by MBE (molecular beam epitaxy), on GaAs surfaces have been extensively studied during the past few years not only for a better understanding of Schottky barriers but also in view of possible applications in microwave devices technology. The interface chemistry and interdiffusion phenomena are adequately investigated by Auger spectroscopy and accurate data are now available in the case of Aluminium (1-3) and Silver (4). The orientation relationships between layers and substrates have been determined by a variety of electron diffraction techniques : LEED, SEM, TEM and the defect configuration within the layers such as dislocation networks or domain patterns have been revealed by imaging techniques either in the TEM or in the SEM on a microscopic scale. For example, the case of Al layers on GaAs has been studied by Petroff et al (5), while Cullis and Farrow (6) have published data concerning Ag growth on InP substrates. Sn/InSb and Sn/CdTe have been studied by both electron and X ray techniques (7).

X-Ray imaging methods have not been currently applied to such metal-semiconductor heterostructures as they have been in the case of III-V heterojunctions (8), (9) since the defect density is far beyond the spatial resolution of these techniques. However, X-Ray reflection profile analysis may provide useful information concerning misfit accomodation in the layer. An original approach, the reflection-diffraction technique, has been used by Marra et al (10) to enhance the layer signal; they were thus able to follow the very beginning of Al layers growth over GaAs substrates and the evolution of the layer parameter with the thickness. The purpose of the present work is to demonstrate that highly sensitive X-ray methods classically

restricted to nearly perfect crystals are a valuable tool to investigate the semi-macroscopic properties of metal semiconductor systems : exact orientation relationship between layer and substrate, mosaic spread in the layer, subgrain boundary arrangement.

2 - DESCRIPTION OF THE TECHNIQUE

The experiments have been performed on the two-axis spectrometer installed on one of the beam ports of the LURE-DCI Synchrotron Radiation Facility (ORSAY). The samples are probed by an extented plane wave delivered by a triple reflection monochromator (Fig. 1) mounted on the first axis. The characteristics of the monochromatic beam are listed in table I and details concerning the monochromator principle may be found in previous papers (8) (9). Intrinsic reflexion curves are recorded by rocking the sample with respect to the incident beam and, due to the lattice parameter difference between layers and substrates building up an heterostructure, separate profiles are usually observed. Fig. 2 shows experimental rocking curves obtained for the system (Ga, Al) (As,P)/GaAs with à 100 µm slit in the incident beam. Such profiles demonstrate the accuracy of the method since both have nearly the theoretical width on the angular scale : 5.2" for the thick GaAs substrate and 10" for the thin (1.5µm) quaternary layer. The measured peak shift, 40", corresponds to a relative parameter difference of 2.10^{-4} in a strain free state. Metal-semiconductor heterostructures are less perfect due to the larger misfit strain. Typical layer and substrate rocking curves are shown in Fig. 3 for a (110) oriented layer on a (001) gallium arsenide substrate. The following quantitative data are extracted from such curves :

$\Delta\theta$: peak to peak angular shift

δ_s : full width at half maximum of the substrate peak

δ_e : full width at half maximum of the layer peak

The measured peak shift $\Delta\theta$ arises from two possible origins : a Bragg angle shift $\Delta\theta_B$ due to the difference in lattice spacing between both materials and (or) an overall rotation $\Delta\phi$ between the two lattices. In order to estimate both contributions it is necessary to couple rocking curves recorded with an identical scattering plane but opposite ray paths (Fig.4). $\Delta\theta_B$ and $\Delta\phi$ are related to the peak shifts $\Delta\theta_o$ and $\Delta\theta_{180}$ measured in the two configurations (see Fig. 7 below) by the simple formulae :

$$\Delta\theta_B = 1/2\ (\Delta\theta_o + \Delta\theta_{180})$$

$$\Delta\phi = 1/2\ (\Delta\theta_o - \Delta\theta_{180})$$

In order to fully characterize the heterostructure, such pair measurements have to be performed for a series of orientations of the scattering plane with respect to the crystallographic axes in the sample surface. The selected orientation for a given measurement will be hereafter defined by the angle α between the normal Δ to the scattering plane and the [001] axis in the silver layer (Fig. 4).

The FWHM δ_s of the substrate peak (92") is much larger than the intrinsic width (5.2") and gives an estimation of the curvature introduced by thermal cycling. The thermal expansion coefficient for silver is three times larger than for GaAs and consequently heterostructures grown at high temperature show a curvature, concave on the metal side, when brought down to room temperature.

The FWHM δ_e of the epilayer peak (480") is mainly due to the mosaic spread within the epilayer superimposed to the slight curvature effect and to the intrinsic width for a thin mosaic layer (27"). The value of δ_e is thus mostly appropriate to characterize the quality of the metallic overgrowth and will be used in the following to select the optimal growth conditions. The reflectivity ratio between layer and substrate is a less reliable criterion since it depends on the layer thickness : the thinner the layer, the smaller the intrinsic reflectivity and the smaller the attenuation of the substrate peak through photoelectric absorption.

Besides rocking curves analysis, the experimental set-up is also able to provide plane wave images of the sample crystal. It is well known that for crystals much thinner than the extinction distance (a few μm in usual cases), the integrated intensities reflected by perfect and ideally imperfect crystals are equal (11). As a consequence, no defect contrast is expected in the images of thin layers irradiated by a divergent incident beam. On the contrary, when such layers are imaged with a parallel beam, a contrast is produced by the distorted areas since the reflecting power is locally different from that of a non distorted crystal. Here lies the major interest of plane wave imaging despite the very much reduced reflectivity. Long exposure time are required even with synchrotron radiation sources in the case of submicronic layers.

As was pointed out before, the defect density in metal epilayers is much too high ($10^6/cm^2$) for individual defects to be resolved, however, plane wave images are able to reveal a possible ordering of individual defects

into slip bands or sub-boundaries whose orientation gives indications on the metallurgical processes taking place in the layer during and after growth.

3 - SAMPLE GROWTH PARAMETERS

The samples are simple heterostructures consisting in a thick GaAs substrate (450 µm), a GaAs buffer layer (0.3 µm to 1 µm) and a silver layer (0.1 µm to 0.75 µm) both grown by molecular beam epitaxy (MBE). A complete description of the MBE unit together with details of the various growth modes may be found in a paper by Massies and Linh (4).

The parameters whose influence on the layer quality has been tested in the present work are the growth temperature, the growth rate and in a smaller extent the starting GaAs surface structure. Series of samples have been grown with different initial growth temperature or different growth rate, with or without a step increase of the growth temperature, with or without an annealing stage. Two starting structures for the GaAs buffer layer surface have been used : the As saturated c (4x4) and the As stabilized c (2x8). Typical examples whose growth conditions are listed in table II will be presented.

As was shown by Massies and Linh (4) and contrary to the aluminium case, the initial growth temperature seems to be the only parameter governing the layer orientation whatever the growth rate and the surface structure might be. This finding is clearly illustrated by the following example : the sample presented in Fig. 5a and b has been grown

with an initial growth temperature close to 200 C but due to a spurious gradient, the center part was kept at a lower temperature. As revealed by topographs 5a and b, taken respectively with the diffraction vectors 220_{Ag} and 002_{Ag}, the orientation of the epilayer is (110) in the center and (001) in the outer regions for identical growth rates and GaAs surface structure.

Inspection of the local reflectivity and FWHM for the epilayer in the (110) and (001) areas shows that the crystal quality of the (001) region is much better and indeed, surface imaging at large magnification in a SEM (Fig. 6) reveals small rectangular (001) domains embedded in the (110) area and responsible for its poor crystal coherence whereas the (001) area on the edges is more continuous. However it is worth noticing that a certain anisotropic character is present in the (001) region since the FWHM is nearly four times larger when the profile is recorded by tilting around the $[110]_{Ag}$ axis than around the $[001]_{Ag}$ axis. The same factor is found between the dimensions of the rectangular (001) islands shown in Fig. 6 and it can be inferred that the subgrains forming the continuous (001) oriented area and responsible for its mosaic spread present an identical shape. Other examples of this induced anisotropy which appears in all samples will be presented in the following.

4 - RESULTS ON THE (110) ORIENTED SILVER LAYERS

A common feature of these layers is the initial growth temperature kept below 200C and leading to a single crystal orientation :

$(110)_{Ag}$ // $(001)_{GaAs}$

$[001]_{Ag}$ // $[\bar{1}10]_{GaAs}$: dangling bonds row for the As stabilized or saturated surface

$[\bar{1}10]_{Ag}$ // $[110]_{Ga}$

The layers characteristics are listed in table III and it can be derived from the data that the quality is strongly dependent on the growth rate and on the thermal history during and after growth.

Samples 1 and 2 grown at a constant low temperature with slow and moderate growth rates respectively show important overall rotations $\Delta\phi$ (about 0.5°) around axes close to $[\bar{1}10]_{Ag}$ and broad anisotropic mosaic spreads δ_e. Fig 7a and b display experimental coupled profiles recorded with α=-25° and α =+65° respectively in sample 2. The dependance of $\Delta\phi$ on α for both samples is shown in Fig. 7c (curves 1 and 2); as pointed out before, the maximum value is encountered for a rotation axis close to $[110]_{Ag}$. The Bragg angle shift contribution $\Delta\theta_B = \theta_{004(GaAs)} - \theta_{220(Ag)}$ is remarkably constant and corresponds to the expected value 2000" ($\Delta d/d$ 2.10^{-2}). This means that the misfit strain is plastically accomodated. Attemps to image such samples did not bring additionnal information, the defect density being too large.

Samples 3 and 4 have been grown at moderate growth rate (0.3µm/hour) but with a step increase of the growth temperature to 300 C after deposition of the first 2000 Å. In addition, sample 4 has been submitted to a prolonged annealing a process which seems to have no effect since both samples are very similar. They present significant improvements when compared to samples 1 and 2 : the rotation $\Delta\phi$ has

almost vanished (Fig. 7c curve 3) and the FWHM, δ_e, are reduced. Reflexion plane wave topographs of the epilayers in samples 3 and 4 show a clear alignement of defects along directions $[\bar{1}12]_{Ag}$ and $[\bar{1}\bar{1}2]_{Ag}$ (Fig. 8).

Samples 5 and 6 have been grown with a higher growth rate (0.75 µm/hour), at a constant temperature of 100 C for sample 5 and with a step increase to 300 C after deposition of the first 500 Å for sample 6.

As far as rotation and mosaic spreads are concerned, sample 5 is very similar to samples 3 and 4. However, reflection topographs reveal defect boundaries aligned not only along direction $[\bar{1}12]_{Ag}$ but also along a direction of less clear indices, possibly $[\bar{2}21]_{Ag}$. The average grain diameter in such samples is roughly estimated to 50 µm (Fig. 9).

Sample 6 shows the highest coherence : small rotation, minimal but still anisotropic mosaic spread. Fig. 10 displays the rocking curves recorded for $\alpha = 0$ and $\alpha = \pi/2$, the high reflectivity of the layer is to be noticed especially for $\alpha = 0$. The main discrepancy between the two profiles is the FWHM of the epilayer of course coupled to a change in peak reflectivity. Topographic images enable to correlate this effect to the anisotropy of the subgrain shapes. Fig. 11a is a reflection topograph taken with $\alpha = 0$, subgrains appear as nearly isometric but one should not forget that a reduction factor of about 0.5 is applied in the direction of the scattering plane track since the photographic plate is positionned normal to the reflected beam, thus making an angle $\pi/2 - \theta_B$

with the crystal surface. The subgrains are then twice as large in the $[\bar{1}10]_{Ag}$ than in the [001] direction and indeed they appear almost needle-shaped when imaged with $\alpha = \pi/2$ (Fig. 11b). The average grain size is 200 x 100 μm^2 and the average misorientation of (110) planes across a single subboundary is of the order of 10". No definite preferred orientation appears for the boundaries.

As mentionned in table II, the silver layer in sample 6 has been grown on a c (4x4) As saturated GaAs surface. However, due to the lack of statistics, it is not possible now to attribute a positive influence on the layer quality to this structure.

5 - DISCUSSION OF THE RESULTS ON THE (110) ORIENTED LAYERS

The layer features observed in the various growth conditions could be interpreted as resulting either from pure deformation processes (low growth rate, low growth temperature) or from recovery processes (high temperature step). If the epitaxial relationship is governed by the 2% misfit between $a[001]_{Ag}$ and $a/2\ [110]_{GaAs}$, the misfit strain is best accomodated by the edge component of dislocations lying in the $[110]_{Ag}$ direction. Such misfit dislocations could be developped by glide of thread-in dislocations in the $(111)_{Ag}$ or $(11\bar{1})_{Ag}$ slip planes of the epilayer. Being necessarily of 60° character, $[\bar{1}10]$ oriented misfit dislocations have an edge component in the interface plane $\vec{b}_i = a/2\ [001]_{Ag}$ efficient in misfit strain accomodation but also an edge component normal to the interface $\vec{b}_n = a/4\ [110]_{Ag}$. A regular array of one single type of such dislocations transforms the interface into a tilt boundary with $[\bar{1}10]_{Ag}$ as tilt axis and a tilt angle ψ given by

$$\psi = |b_n| \ / \ d$$

where d is the dislocation spacing. If the total misfit strain were to be relaxed by these dislocations, d would be approximately 100 Å leadind to ψ = 3000", a value twice as large as the rotation $\Delta\phi$ measured in samples 1 and 2. However, dislocations with opposite $\vec{b}_n$ may also occur and in addition, glide in $(1\bar{1}1)_{Ag}$ and $(1\bar{1}\bar{1})_{Ag}$ planes may take place leaving dislocations in the $[\bar{1}12]_{Ag}$ and $[1\bar{1}2]_{Ag}$ directions. Thus, if the occurence of a tilt between layer and substrate is easily understood through this process, the calculated angle ψ is only an estimation of the maximum value to be observed. Sample 3 and 4 show nearly no rotation, defects clearly aligned along $[\bar{1}12]_{Ag}$ and $[1\bar{1}2]_{Ag}$ and no evidence for $[1\bar{1}0]_{Ag}$ alignements, the high temperature stage may have eliminated $[1\bar{1}0]$ oriented misfit dislocations and the $\vec{b}_n$ components of the remaining ones may be compensated on the average.

At larger growth rate (0.75 µm/hour, samples 5 and 6), the built-in strains might be different. The subgrain pattern in sample 5 is at present not clear but the large subgrain sizes in sample 6 may result from a recovery process since 300 C is a feasible temperature for such a process to occur in slightly deformed silver (12).

The difference in deformation state between samples 3 (or 4) and 6 accounting for the non occurence of a recovery process in the former may be attributed not only to the lower growth rate but also to the larger thickness of the layer when the temperature rise was applied : 2000 Å for sample 3 but only 500 Å for sample 6. This point has not been clarified yet.

6 - RESULTS ON (001) ORIENTED LAYERS

Such layers are grown above 300 C and it should be recalled that in the case of silver and contrary to aluminium, the metal lattice is non rotated with respect to the GaAs lattice (4). The epitaxial relationship is :

$$(001)_{Ag} \;//\; (001)_{GaAs}$$
$$[100]_{Ag} \;//\; [100]_{GaAs}$$
$$[010]_{Ag} \;//\; [010]_{GaAs}$$

Only a limited number of samples presenting this orientation have been studied. One reason is that peak shift measurements are not straightforward since symmetrical reflections on both materials are very much separated :

$$\text{for silver} \quad \theta_{002} = 17.6°$$
$$\text{for GaAs} \quad \theta_{004} = 26.11°$$

and the high accuracy of the experimental set-up is lost on such a large angle range. However by using couples of reflections such as 115_{GaAs} and 002_{Ag} (or $11\bar{5}_{GaAs}$ and 002_{Ag}) which, owing to the asymmetry of 115 type reflections, happen to take place at close angular setting of the sample, it was possible to check that no rotation was detected between $(001)_{Ag}$ and $(001)_{GaAs}$ lattice planes. As mentionned before, the mosaic spread in the layers estimated through the FWHM δ_e of the 002 reflection profiles was found anisotropic, a property which in the case of (001) silver layers can only be related to the non four-fold symmetry of the GaAs surface : tilting around the direction $[110]_{GaAs}$ leads

to a δ_e much larger than around the $[1\bar{1}0]_{GaAs}$ (Fig. 12.) as was found for (110) silver layers.

Plane wave topographs taken on sample 7 reveals preferred orientations in the defects configuration (Fig. 13). These alignements cannot be attributed to glide processes since they lye at 45° of possible slip plane tracks in the (001) layer. A satisfactory interpretation for these features is not yet available. A possible origin may be the coexistence in the layer of domains with different orientation for their reconstructed surface cell. It is clear from the LEED patterns observed by Massies and Linh (4) that the epitaxial relationship induces superstructures which are never observed at the surface of bulk silver crystals. A correlation between the direction of preferred orientation and lattice rows with a good multiple coincidence governing the superstructure is presently searched for.

This approach may be equally valid to understand the features presented by (110) oriented layers. For example, provided small in-plane rotations are allowed, every fourth atom along the $[\bar{1}12]_{Ag}$ rows finds a matching site on the GaAs surface with a misfit of about $1.6\ 10^{-3}$. Since, in LEED patterns, the periodicity is found multiplied precisely by four in the reciprocal direction $[\bar{1}12]^{*}$ this tentative explanation may be fruitful.

7- CONCLUSION

By using highly accurate X-ray methods probing an heterostructure as a whole, semi-macroscopic properties, beyond the reach of electron microscope techniques have been

analyzed : overall lattice rotation, average parameter value, mosaic spread and defect arrangements. Probably, the most interesting result is the anisotropy induced by the epitaxial relationship both in (001) and (110) silver layers. This finding confirms the major importance of the non four-fold symmetry of the (001) GaAs surface in the epitaxial process already evidenced by the 90° in-plane rotation between (110) oriented layers grown respectively on "As" or "Ga" (001) GaAs surface (4).

These experiments have permitted to derive optimal growth conditions for (110) oriented layers : large growth rate (0.75 m/hour) and a two-step thermal schedule with a short initial period below 200 C, most of the growth taking place at 300 C. The subgrain size achieved that way is about 200 x 100 μm^2 and since one of the aims is to grow an additionnal semiconductor layer on top of the metal, there is some hope to produce a reasonably coherent succession GaAs/Ag/GaAs in regions of non negligible area for device elaboration.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to N.T. LINH for his constant interest and support. They wish to thank F. DEZALY and Y. BERNARD for their technical assitance. Thanks are also due to the staff of the Laboratoire de l'Accélérateur Linéaire, and particularly to P. MARIN and his group, who have made possible the use of Synchrotron Radiation.

REFERENCES

1 R. LUDEKE and G. LANDGREN J. Vac. Sc. Technol., 19, (1981) 667

2 R. LUDEKE, G. LANDGREN and L.L. CHANG, Proc. of 8th Int. Vacuum Congress, Cannes, Le Vide, S201, (1980) 579

3 J. MASSIES and N.T. LINH, Surface Science , in press (1982)

4 J. MASSIES and N.T. LINH, J. Cryst. Growth, 56, (1982) 25

5 P.M. PETROFF, L.C. FELDMAN, A.Y. CHO and R.S. WILLIAMS J. Appl. Phys., 52, (1981), 7317

6 A.G. CULLIS and R.F.C. FARROW, Thin Solid Films, 58, (1979) 197

7 R.F.C. FARROW, D.S. ROBERTSON, G.M. WILLIAMS, A.G. CULLIS, G.R. JONES, I.M. YOUNG and P.N.J. DENNIS, J. Cryst. Growth 54 (1981) 507

8 J.F. PETROFF, M. SAUVAGE, P. RIGLET and H. HASHIZUME, Phil. Mag. A42 (1980), 319

9 M. SAUVAGE and J.F. PETROFF in "Synchrotron Radiation Research" ed. H. WINICK and S. DONIACH; Plenum-New-York (1980)

10 W.C. MARRA, P. EISENBERGER and A.Y. CHO, J. Appl. Phys., 50, (1979), 6927

11 W.H. ZACCHARIASEN "Theory of X-ray Diffraction in Crystals" Dover Pub. Inc. N.Y. (1967)

12 J.E. BAILEY and P.B. HIRSCH, Phil. Mag., 5, (1960), 485

TABLE I : Characteristics of the monochromator

TABLE II : Growth parameters :
T_i initial temperature,
t_e silver layer thickness

TABLE III : X-ray profile analysis of (110) oriented layers
a) measured at $\alpha = -25°$ and $65°$ (see fig. 7c curve 2)
b) measured at $\alpha = -15°$ and $75°$ (see fig. 7c curve 3).

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1 Triple reflexion monochromator

Fig. 2 Rocking curve of a III-V heterostructure - 400 reflexions $\lambda = 1.2378$ Å : "s" GaAs substrate,"e" $Ga_{0.7}Al_{0.3}As_{0.985}P_{0.015}$ epilayer (1.5 µm thick)

Fig. 3 Rocking curve of a Ag-GaAs heterojunction : sample 3 in table II.

Fig. 4 Schematic of the useful geometrical parameters for profile recording

Fig. 5 X-ray topographs of a layer grown with a temperature gradient

a) (110) oriented region imaged with symmetrical 220 reflexion Cu $k\alpha_1$

b) (001) oriented region imaged with symmetrical 002 reflexion Cu $k\alpha_1$

Fig. 6 S.E.M. image showing details of the central area in Fig. 5a

Fig. 7 a) Rocking curve of sample 2 recorded with opposite ray paths in a common scattering plane ($\alpha = -25°$)

b) Same as a) after a 90° rotation of the scattering plane ($\alpha = +65°$)

c) Variation of $\Delta\theta_B$ and $\Delta\phi$ with the orientation of the scattering plane. The $\Delta\theta_B$ curve corresponds to sample 2.

Curves 1, 2 and 3 represent the $\Delta\phi$ variation for sample 1,2 and 3 respectively.

Error bars for the $\Delta\phi$ measurements are identical to the one indicated for $\Delta\theta_B$.

Fig. 8 Plane wave topograph of sample 3. Symmetrical 220 reflexion with the scattering plane track parallel to $[1\bar{1}0]_{Ag}$. Preferred orientation along $\langle 112 \rangle_{Ag}$ directions

Fig. 9 Plane wave topograph of sample 5. Symmetrical 220 reflexion. Scattering plane track parallel to $[001]_{Ag}$ Preferred orientations along $[1\bar{1}2]$ (full arrow) and $[\bar{2}2\bar{1}]$ (dotted arrow).

Fig. 10 Rocking curves for sample 6 corresponding to the best growth conditions
a) $\alpha = 0$: minimal mosaïc spread - maximum reflectivity
b) $\alpha = 90°$

Fig. 11 Plane wave topograph of sample 6
a) $\alpha = 0$: scattering plane track parallel to $[\bar{1}10]_{Ag}$ the vertical dimensions are relatively reduced in the image by a factor 2.3
b) $\alpha = 90$: scattering plane track parallel to $[001]_{Ag}$; horizontal dimensions are relatively reduced by 2.3

Fig. 12 Epilayer profile in a (001) oriented layer (sample 7 in table II)
002 reflexion. Cu $K\alpha_1$
a) tilt angle parallel to $[1\bar{1}0]_{GaAs}$
b) tilt angle parallel to $[110]_{GaAs}$

Fig. 12 Plane wave topograph for sample 7. 002 reflexion. Preferred orientations close to [100] and [010] not related to glide.

Table 1

Reflection 1	333
Reflection 2	$\bar{1}31$
Reflection 2'	$1\bar{3}\bar{1}$
Output wavelength	1.2378 Å
Spectral window	$\Delta\lambda/\lambda \sim 7\times10^{-6}$
Angular divergence	$\Delta\theta \sim 1.4 \times 10^{-6}$
Number of photons (at 1.72 GeV and 200 mA)	$N = 4 \times 10^{7}$ photons/s/cm^2
Size of the beam	15 x 15 mm^2

Sample	T_i	Orientation	Growth rate	t_e (μ_m)	Step Increase to 300 C	Annealing at 300C	Surface Structure
1	< 50	(110)	100 Å/h	0.3	no	no	c (2x8)
2	65	(110)	0.3 μ/h	0.75	no	no	c (2x8)
3	70	(110)	0.3 μ/h	0.5	yes	no	c (2x8)
4	70	(110)	0.3 μ/h	0.5	yes	yes	c (2x8)
5	100	(110)	0.75μ/h	0.75	no	no	c (2x8) and c (4x4)
6	175	(110)	0.75μ/h	0.75	yes	no	c (4x4)
7	300	(001)	0.5 μ/h	0.5	-	-	c (2x8)

Table II

Sample	δ_e (arc second)		$\Delta\phi$ (arc second)		$\Delta\theta_B$ (arc second)
	$\alpha = 0$	$\alpha = \pi/2$	$\alpha = 0$	$\alpha = \pi/2$	
1	740	1300	10	1700	2000
2	780	1100	0 (a)	1600 (a)	2000
3	470	900	0 (b)	240 (b)	2040
4	560	850	50	120	2030
5	520	780	40	90	2050
6	380	660	0	212	2100

TABLE III

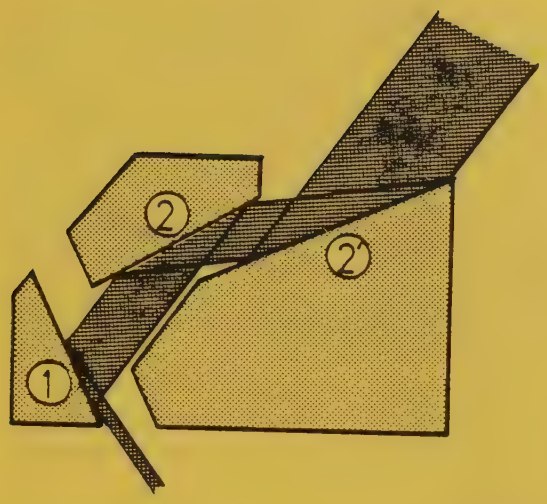


Fig 1

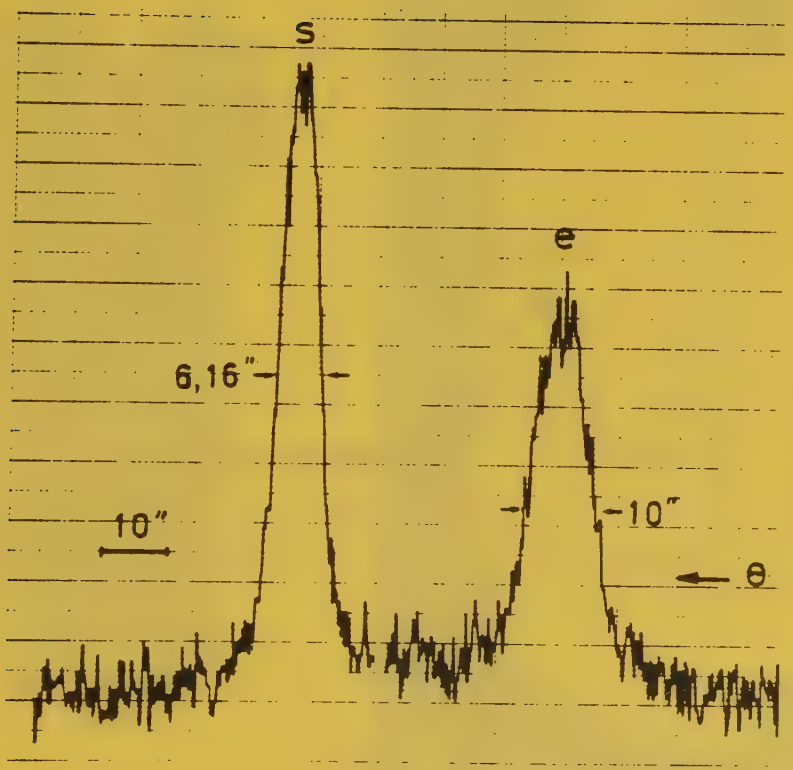


Fig 2

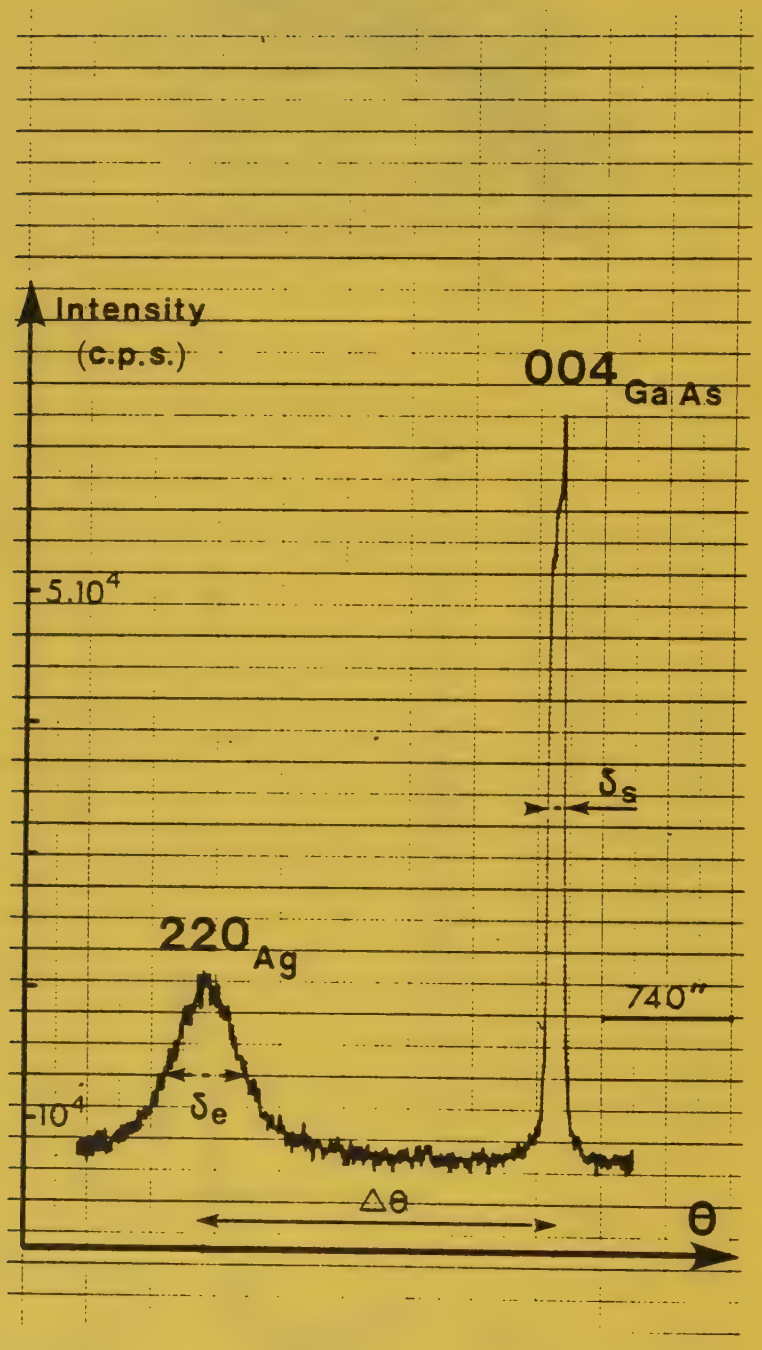


Fig 3

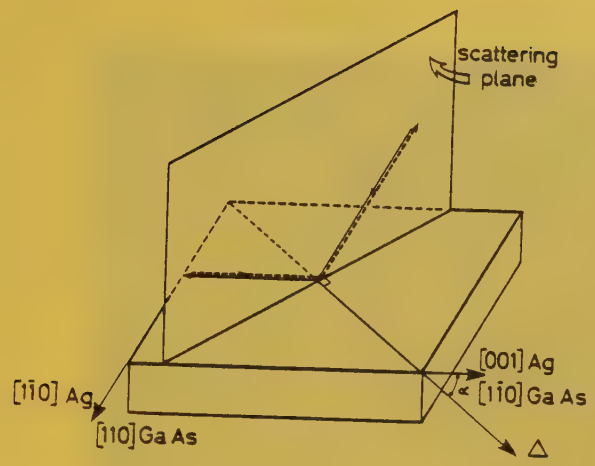

scattering
plane
[001] Ag
α
[1$\bar{1}$0] Ga As
[1$\bar{1}$0] Ag
[110] Ga As
Δ

Fig 4

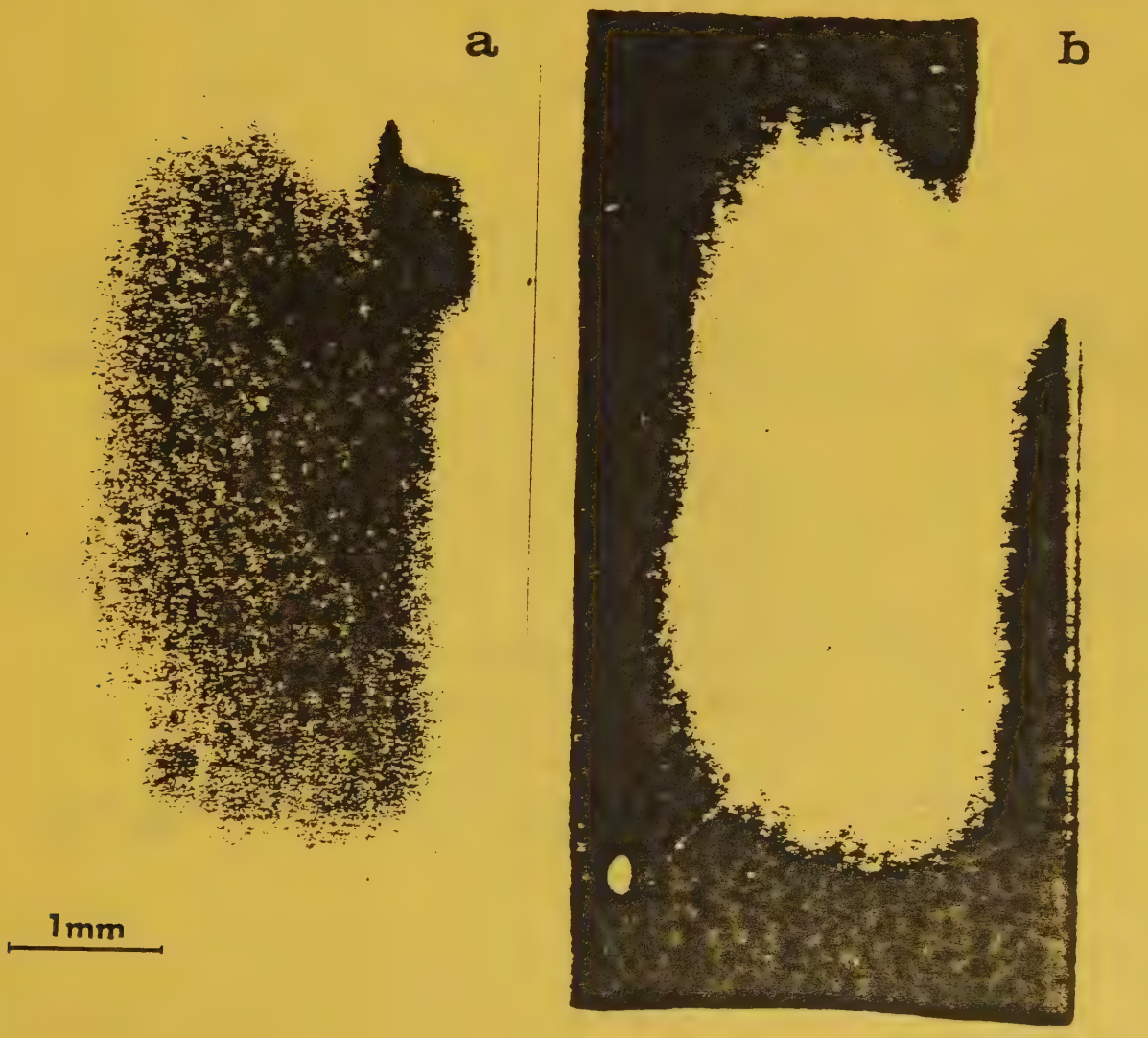

a
b
1mm

Fig 5

Fig 6

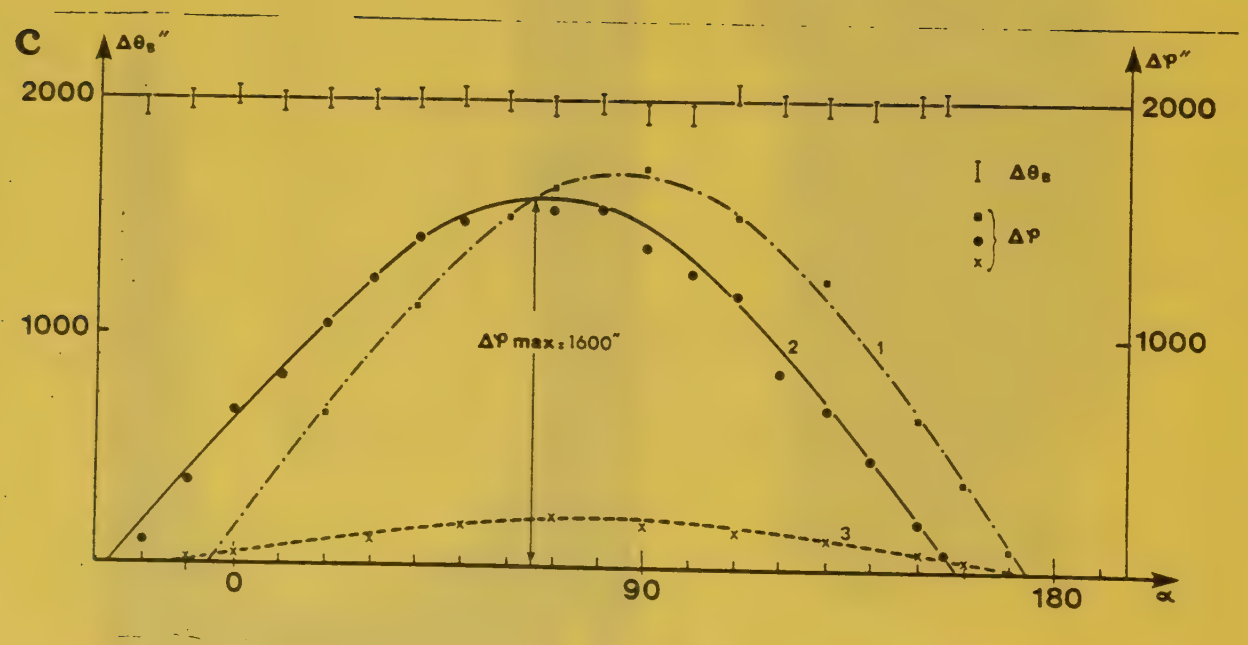


Fig 7c

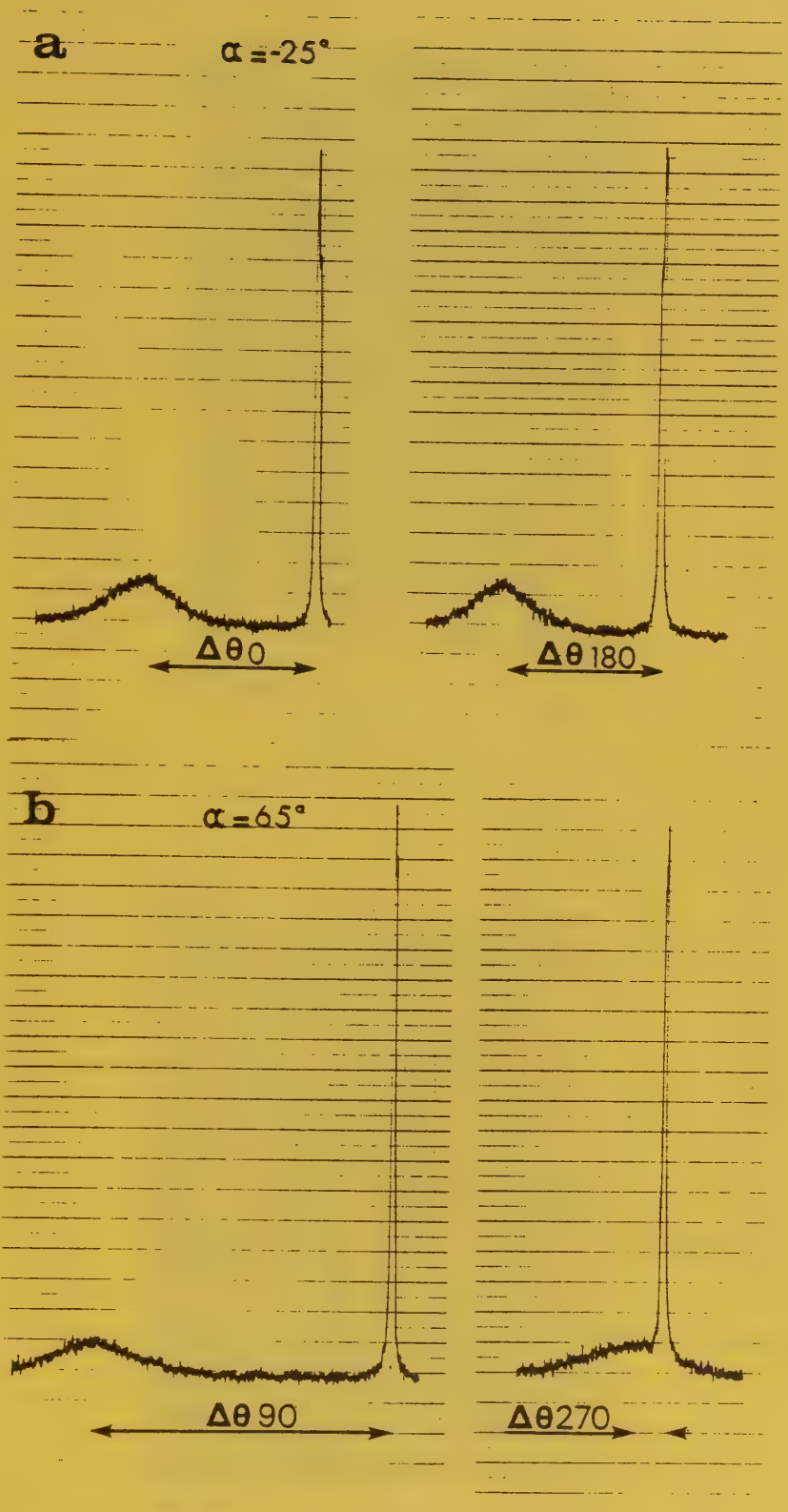


Fig 7

Fig 8

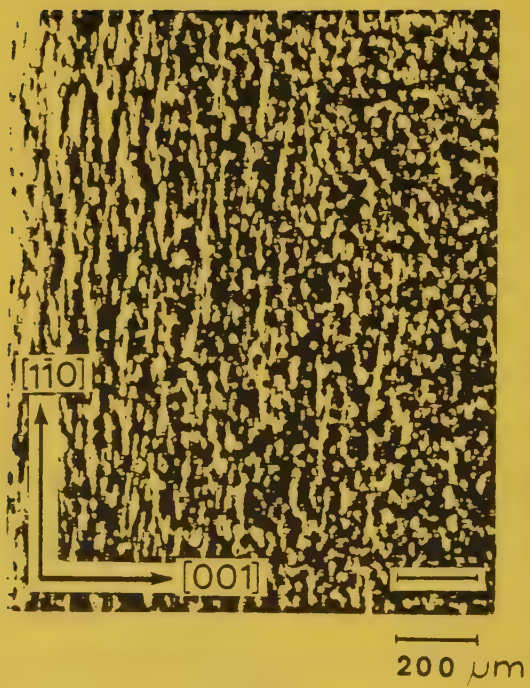


Fig 9

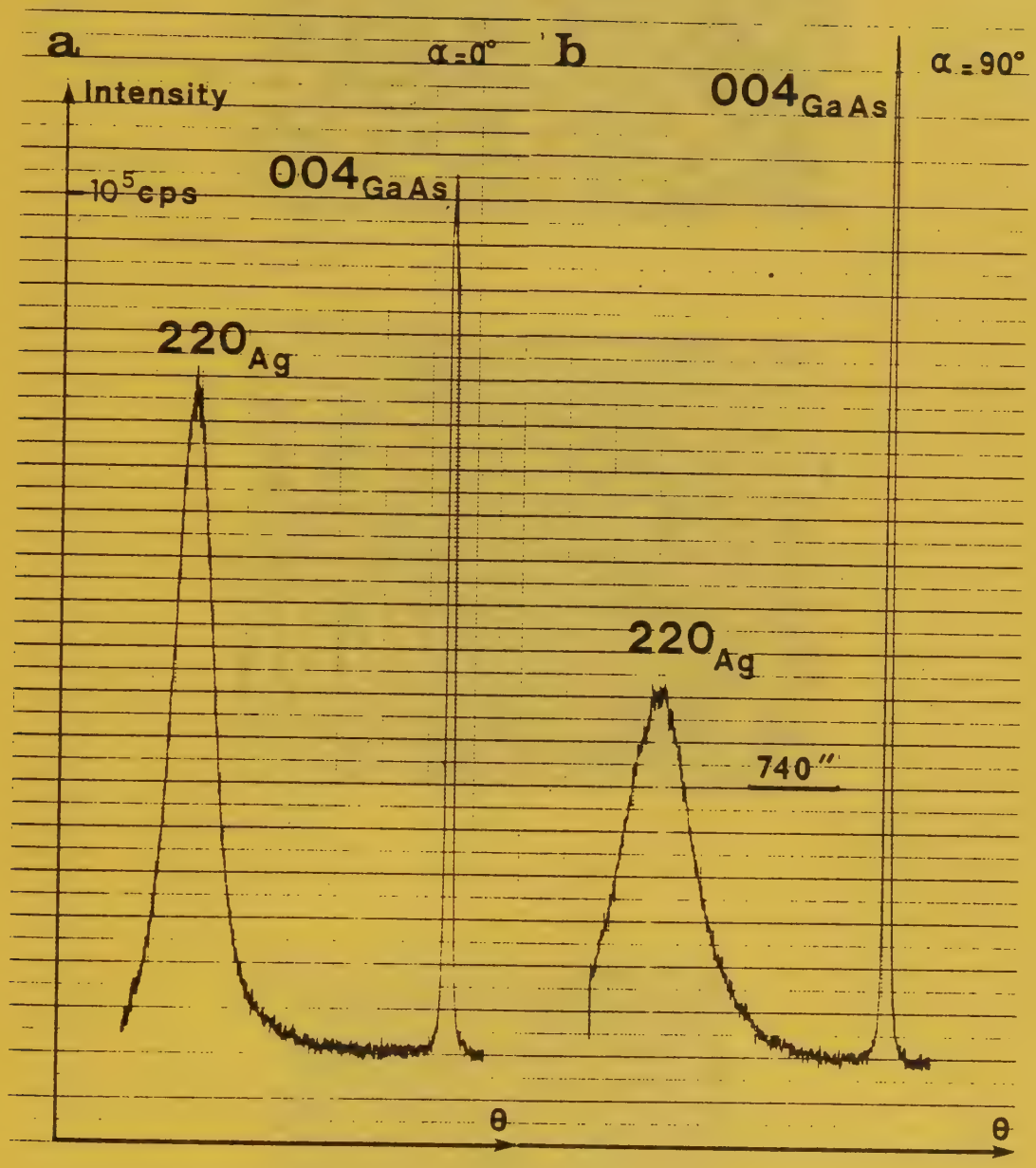

a
α=0°
b
α=90°
Intensity
10^5 cps
004 GaAs
004 GaAs
220 Ag
220 Ag
740''
θ
θ

Fig 10

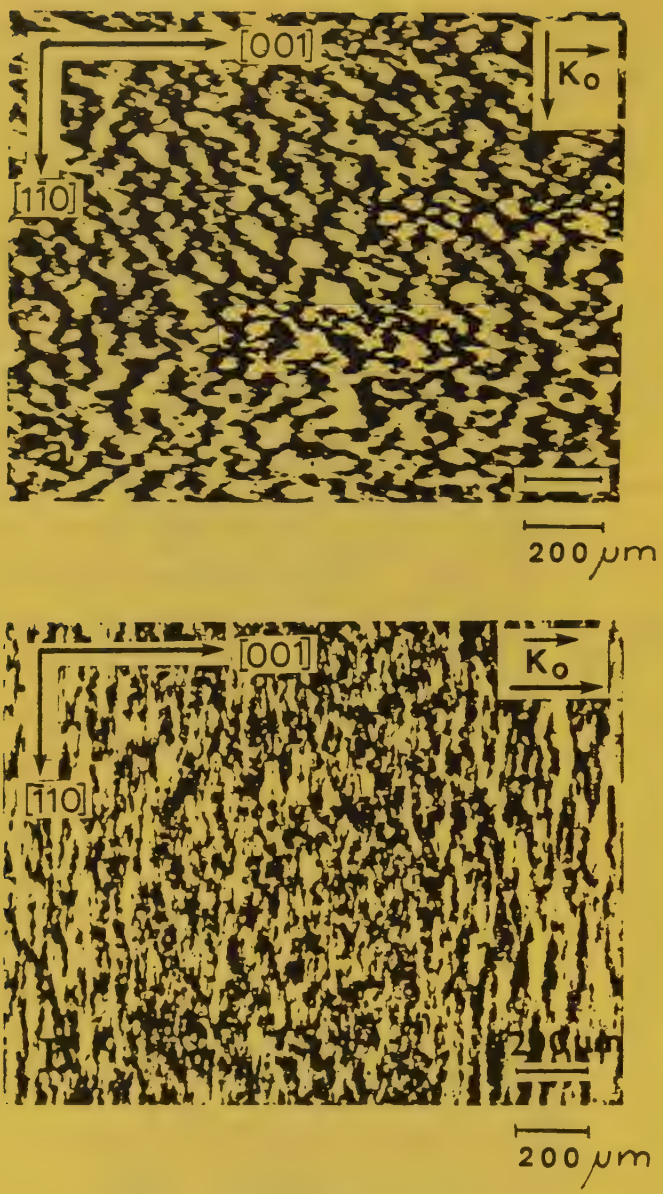


Fig 11

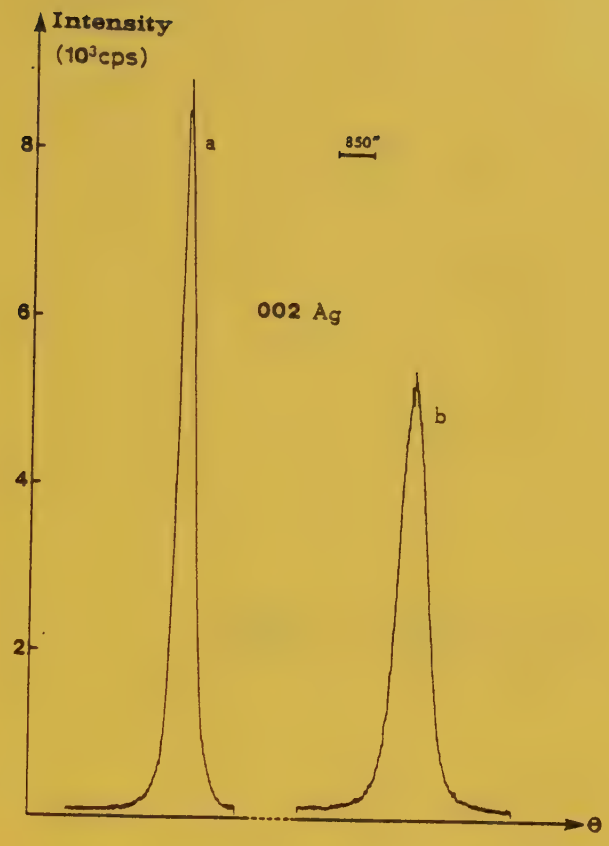


Fig 12

Fig 13

ANNEXE CHAPITRE IV

EFFECTS OF H_2S ADSORPTION ON SURFACE PROPERTIES OF GaAs{001} GROWN IN SITU BY MBE

Effects of H_2S adsorption on surface properties of GaAs {100} grown *in situ* by MBE

J. Massies, F. Dézaly, and N. T. Linh

Thomson CSF, Central Research Laboratory, B. P. 10, 91401 Orsay, France

(Received 10 March 1980; accepted 17 April 1980)

We report here results dealing with the effects of H_2S adsorption on crystallographic and electronic surface properties of GaAs {100} layers grown *in situ* by molecular beam epitaxy (MBE). The adsorption was studied by AES, LEED and ELS. At room temperature, the adsorption is found to be very dependent on the electron irradiation, whereas this effect vanishes at 700 K. This behavior indicates that the mechanism of adsorption is temperature dependent: H_2S is adsorbed mainly in molecular form at low temperature (300 K) and in dissociated form at higher temperature (700 K). Adsorption of the molecular form leads to a disordered layer, whereas the dissociative adsorption process induces a (2×1) reconstruction of the GaAs surface near the saturation coverage. This structural reordering is also associated with changes observed in the loss spectra. Moreover, Auger measurements indicate that it is characterized by significant changes in arsenic and gallium lines: it is most likely that the (2×1) structure corresponds to an important modification of the sulfur bonding at the surface. To tentatively investigate the influence of the nature of the semiconductor surface in the determination of the metal/GaAs interface properties, electrical characteristics of *in situ* Al contacts on H_2S saturated surfaces were investigated and compared to those obtained on virgin surfaces. Contacts on clean MBE layers exhibit nearly ideal Schottky behavior (barrier height 0.76 eV, ideality factor 1.01) both as deposited (300 K) and after annealing up to 800 K. On the contrary, room temperature contacts on H_2S saturated surfaces were found to be degenerate.

PACS numbers: 68.45.Da, 73.20.Hb, 82.80.Pv, 73.30. + y

I. INTRODUCTION

Gas adsorption studies on III–V compound semiconductor surfaces are of potential interest for both fundamental and practical purposes. In particular the comparison between the changes induced by foreign atoms or molecules on the surface properties of the semiconductor, and further on the properties of its interface with a metal, can be very useful in the understanding of Schottky barrier formation (surprisingly enough this problem is still unsolved one century after the discovery of the effect by Braun,[1] in spite of the large number of studies which have been done in the field[2]). Following this approach Williams and coworkers[3] have obtained interesting results on Schottky and ohmic behaviors of metal/InP contacts. Curiously, to our knowledge such a correlation between the behavior of metal contacts on clean and intentionally contaminated surfaces has not been yet investigated in GaAs. The present work has been performed along this line to provide some experimental results in the case of GaAs.

Generally, cleaving in UHV is the starting point for most fundamental studies on surfaces and interfaces of III–V semiconductors. However, there is a real interest to study {100} orientation of these compounds, even if it cannot be simply obtained by the cleavage method, since all the applications to device production make use of this orientation. To avoid the damage induced by the standard process of ion bombardment and annealing (IBA),[4,5] we have used the molecular beam epitaxy (MBE) technique to obtain clean GaAs {100} surfaces. The choice of H_2S as adsorbed impurity has been made also on the basis of technological considerations: there is a potential interest of H_2S in reducing the Schottky barrier height, if it assumed that the surface behavior of sulfur is not too different from the bulk (sulfur is a shallow donor in GaAs). The main point of interest for lowering the barrier at the conventional metal/semiconductor interface is to obtain *nonalloyed* ohmic contacts which are of great practical importance in submicron device technology.

The interaction between H_2S and the *in situ* grown GaAs layers has been studied by Auger electron spectroscopy (AES), low energy electron diffraction (LEED), and electron loss spectroscopy (ELS). Finally, the behavior of aluminum contact on clean and H_2S saturated GaAs surfaces was investigated by standard I/V measurements.

II. EXPERIMENTAL

All the experiments have been made in the same UHV–MBE system. Basically, it is a system of the horizontal evaporation type, with two distinct levels: the epitaxial growth is performed in the lower level, whereas surface studies are carried out in the upper one. The background pressure in the system is less than 1×10^{-10} Torr (1.3×10^{-8} Pa) and does not exceed 5×10^{-10} Torr (6.6×10^{-8} Pa) during the evaporation of metals such as Ga and Al (in boron nitride crucibles). A more complete description of the apparatus has been given elsewhere.[6]

The same analyzer geometry (CMA) is used for Auger and ELS measurements. In ELS mode (primary energy about 100 eV) the resolution, taken as the full width at half maximum (FWHM) of the elastic peak, is 0.7 eV with a modulation

 0022-5355/80/051134-07$01.00 © 1980 American Vacuum Society

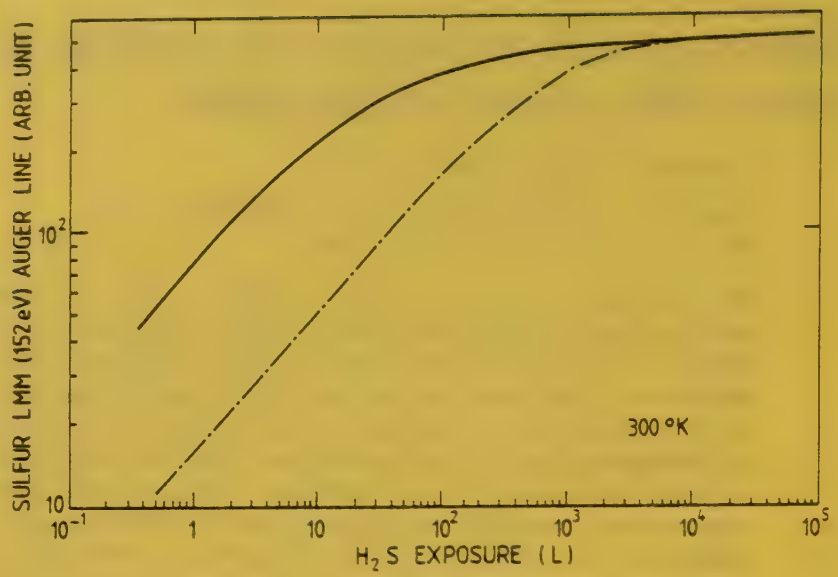


FIG. 1. Effect of the electron irradiation on room temperature H_2S adsorption, c (2 × 8) surface. Full line, standard conditions; dashed line, minimized electron irradiation (see text).

amplitude of 0.2 V peak to peak (beam current 10 μA).

The GaAs layers grown for this study were n type intentionally doped by tin at about 2×10^{16} atoms cm^{-3} with a room temperature Hall mobility of 5000 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$. The H_2S gas purchased from l'Air Liquide is of purity N25. The H_2S exposures were monitored by a Bayard–Alpert ionization type gauge calibrated with nitrogen as a reference. No correction was made for differences in ionization probabilities between N_2 and H_2S because of the incertitude concerning the ionization constant of H_2S. However, it should be kept in mind that this ionization constant may be very different from that of N_2.

III. RESULTS

A. Room temperature adsorption

The H_2S adsorption process has been followed by AES and LEED on GaAs {100} surfaces with different initial structures. As is well known, the structure of the GaAs {100} surface is closely correlated with its stoichiometry, from the Ga-rich domain to the As-rich one.[7-9] The observed variations of the Auger $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ sulfur line (152 eV) versus the H_2S exposure in Langmuirs [1 L = 10^{-6} Torr × s (1.3×10^{-4} Pa)] are reported in Figs. 1 and 2. At room temperature we have found that the Auger data are extremely sensitive to the electron irradiation of the surface, whatever the initial surface structure may be. The upper curve in Fig. 1 represents the Auger sulfur line taken without any particular precaution, whereas the lower one has been recorded with the electron irradiation kept at a minimum during the H_2S exposure (ionization gauge and ion pump turned off) as well as during the Auger measurement (low primary current, spectra taken after each exposure on a spot on the surface not yet irradiated). Another striking characteristic of the H_2S adsorption is the drastic dependence of the sticking coefficient at low coverage on the initial stoichiometry of the surface. Figure 2 shows the adsorption curves corresponding to the (4 × 1), c (2 × 8), c (4 × 4) and (1 × 1) GaAs {100} surfaces, respectively, associated with an arsenic surface coverage θ_{As} of about 0.2, 0.6, 0.9, and 1 (arsenic saturated surface).[9] For all the data, special care was taken to minimize the beam-induced effects. It is important to note that for the room temperature H_2S adsorption, the intensity of As $M_{4,5}VV$(33 eV) and Ga $M_3M_{4,5}M_{4,5}$ (51 eV) Auger lines have been found to decrease monotonously with the H_2S exposure.

During the H_2S adsorption process, the structure of the surface was checked by LEED. For the three reconstructed surfaces studied, (4 × 1), c (2 × 8) and c (4 × 4), the initial

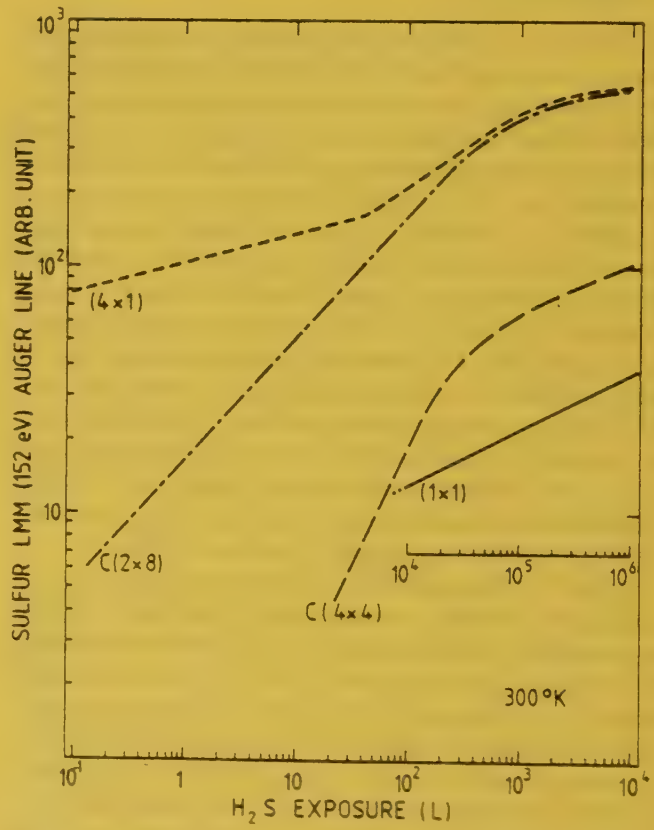


FIG. 2. Influence of the As/Ga surface atom ratio on the H_2S sticking coefficient (300 K).

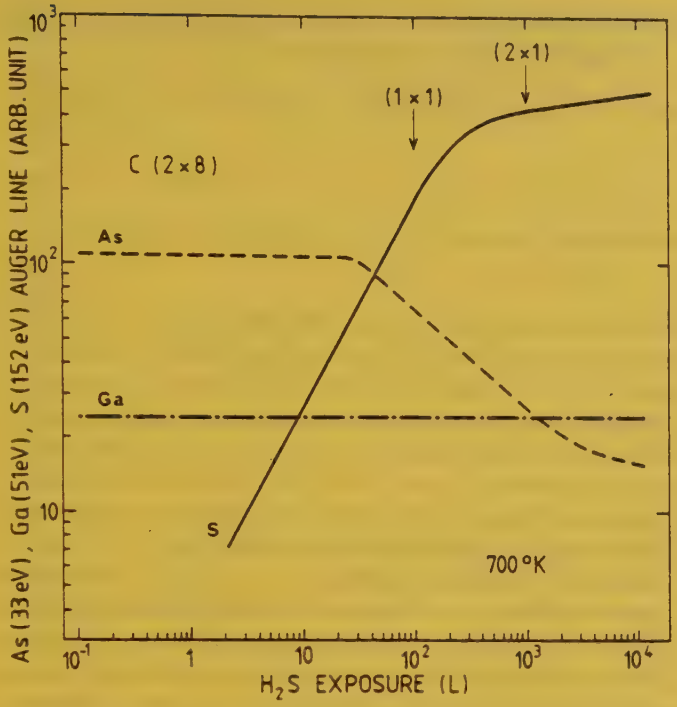


FIG. 3. Behavior of As (33 eV), Ga (51 eV), and S (152 eV) Auger lines upon 700 K H_2S adsorption.

LEED pattern gradually disappears and after an exposure corresponding to the saturation of the Auger sulfur line, only a (1 × 1) diagram remains visible, without further change until 10^5 Langmuirs.

B. Effect of temperature

The effect of temperature on H_2S adsorption has been studied in the case of the *c* (2 × 8) GaAs {100} initial surface structure. Figure 3 gives the variations of As (33 eV), Ga (51 eV), and S (152 eV) with increasing H_2S exposure at 700 K. The sulfur Auger signal saturates at about the same intensity and for the same range of exposure as in the case of room temperature adsorption. However, in this case, electron irradiation has no appreciable influence on the Auger sulfur signal. Another striking thing is the behavior of the As and Ga lines during the adsorption process. The Ga line is not affected from 10^{-1} to 10^4 L, whereas the As one decreases drastically between 30 and 10^3 L. In this range of exposure, the LEED indicates a structural change from the initial *c* (2 × 8) diagram to a diffuse intermediate (1 × 1) and to a well defined (2 × 1) near the saturation coverage (see Fig. 3). Such a behavior is also observed when heating up to 700 K *after* the room temperature saturation by H_2S: the Ga Auger line increases, the As one decreases, and the surface cell becomes (2 × 1). Moreover, this behavior is not dependent on the initial surface structure since it has been observed on *c* (2 × 8) as well as on (4 × 1) surfaces.

If the annealing is made at a higher temperature, the desorption occurs and a sulfur-free surface can be reobtained after a heat treatment above 800 K.

C. ELS results

The electron loss spectra are taken in the second derivative mode for a more accurate positioning of the loss structure on the energy scale.[10] Figure 4 shows typical spectra recorded at different stages of the H_2S adsorption on the *c* (2 × 8) surface. The first one (A) corresponds to the clean surface, whereas the others are related to increasing exposures of H_2S. The spectrum D was recorded after annealing at 700 K of a room temperature 10^5 L exposed surface (spectrum C) and therefore corresponds to a (2 × 1) surface structure. For all the data the energy of the incident electron beam was 100 eV and the current 10 μA.

The three losses observed at 20.1, 10.2, and 8.7 eV on the clean surface (spectrum A) disappear after a room temperature exposure from 10 to 50 L of H_2S. In the meantime, other loss peaks appear at 7.5 and 12 eV (spectrum B). After 10^5 L, a structure becomes visible near 11.2 and 13.5 eV (spectrum C). The 11.2 eV loss increases after the annealing at 700 K and additionally a new structure develops at 18.3 and 19.5 eV (spectrum D). These results are summarized in Table I.

D. Aluminum contact on clean and H_2S saturated GaAs {100} surfaces

The effect of H_2S adsorption on metal/GaAs {100} interface properties was investigated by studying the crystallographic and electrical properties of the contact between aluminium and clean or H_2S saturated GaAs surfaces.

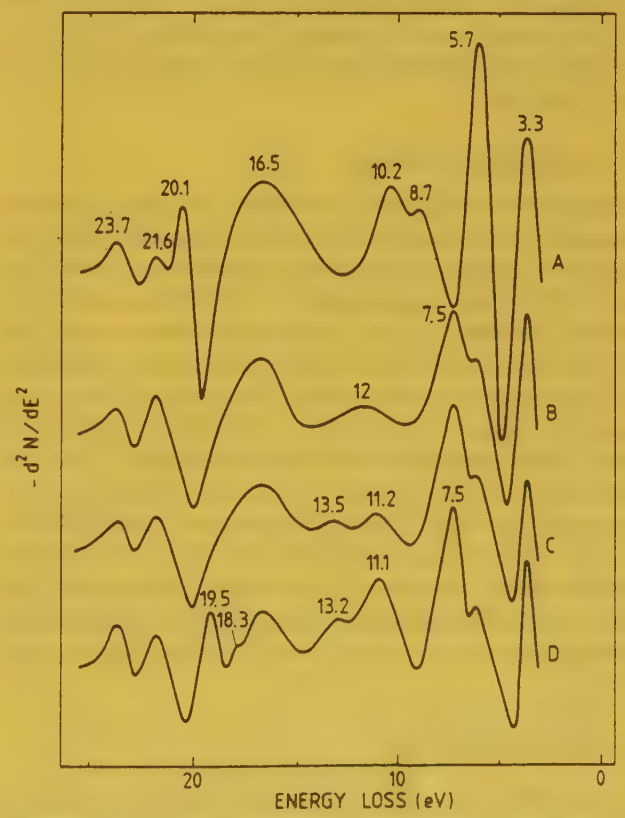


FIG. 4. Energy-loss spectra. (A) clean *c* (2 × 8) surface, (B) after 10 to 100 L H_2S at 300 K, (C) after 10^5 L H_2S at 300 K, (D) after 10^5 L H_2S at 700 K [(2 × 1) surface].

TABLE I. Characteristic energy loss peaks of the GaAs {100} clean and H_2S covered surfaces

H_2S exposure range (L)	Surface structure	Temp. (°K)	Observed energy loss peaks (eV) 3.3	5.7	7.5	8.7	10.2	11.2	12	13.2	16.5	18.3	19.5	20.1	21.6	23.7
0 (clean surface)	c (2 × 8)	300	*	*		*	*				*			*	*	*
50–10^4	(1 × 1) diffuse	300	*	*	*				*		*				*	*
10^5 and beyond	(1 × 1) diffuse	300	*	*	*			*		*	*				*	*
10^3 and beyond	(2 × 1)	700	*	*	*			*		*	*	*	*		*	*

1. Clean surface

When deposited under UHV following a MBE process, the aluminium layers exhibit an epitaxial relationship (determined *in situ* by LEED) {110} or {100} Al // {100} GaAs depending on growth parameters such as temperature and growth rate.[11,12] Detailed results concerning Schottky diodes on such layers are reported elsewhere.[13] We only consider here typical results obtained in the case of a 0.2 μm Al {110} layer deposited at room temperature and *in situ* onto a c (2 × 8) surface of a 1–2 μm thick MBE layer doped with tin to about 2–3 × 10^{16} cm^{-3}. The current–voltage characteristics are shown in Figs. 5(a) and (b). A Schottky barrier of 0.76 ± 0.02 eV has been deduced in a classical manner from I/V characteristics at a lower current-density range.[13] This value agrees very well with the one obtained by capacitance–voltage measurements. The reverse breakdown voltage [(30–40 V, see for example Fig. 5(a)], as well as the low reverse current as a function of bias voltage and the value of the ideality factor (n = 1.01)[13] are features which illustrate the very good quality of such Schottky diodes. In view of the good reproducibility obtained both over the whole wafer (1 × 1 cm) and from sample to sample, we have taken these results as a standard for electrical properties of the {110} Al/clean {100} c (2 × 8) GaAs interface.[14]

2. H_2S saturated surface

Aluminium metallizations have been made in conditions identical to those described in the previous paragraph, on a GaAs (2 × 1) surface obtained by H_2S saturation at 700 K of a c (2 × 8) surface. As evidenced by LEED, the epitaxial relationships between Al and GaAs are the same as in the case of a clean semiconductor surface. It is therefore possible to compare the electrical properties of interfaces between Al and GaAs layers identical to those used above, the only difference being the nature of the semiconductor surface. I/V characteristics of the {110} Al/H_2S saturated (2 × 1) GaAs interface are reported in Figs. 5(c) and (d). Instead of the nearly ideal behavior of a similar interface without the H_2S treatment reported above, the contact exhibits here a quasi-ohmic behavior. Clearly, the presence of the H_2S adsorbed layer at the interface between Al and GaAs is sufficient to degenerate the contact.

III. DISCUSSION

The sensitivity to electron irradiation observed in the case of the room temperature H_2S adsorption (Fig. 1) can be simply explained by considering that, at low temperature, H_2S is adsorbed in molecular form. In such a case, the effect of electron irradiation is to split the molecule into more reactive atomic species (H and S). The resulting effect is to enhance the adsorption process as it is indeed observed. Now how to explain that this electron beam induced effect vanishes at high temperature? The thermal decomposition of H_2S is well known to be relatively easy.[15] At 700 K it is therefore highly probable that molecules are already dissociated at the surface. Then, the electron irradiation effect disappears.

Let us now consider the difference in sticking coefficient observed for the various GaAs surfaces studied (see Fig. 2 and Table II). It is closely associated with the arsenic surface coverage: indeed, the sticking coefficient at 10% of the saturation coverage varies from about 1 for the (4 × 1) surface (arsenic surface coverage $\theta_{As} \sim 0.2$–0.3) to 1.8 × 10^{-2} for the c (2 × 8) ($\theta_{As} \sim 0.5$–0.6), 3.5 × 10^{-4} for the c (4 × 4) ($\theta_{As} \sim 0.8$–0.9) and 5 × 10^{-8} for the (1 × 1) As saturated ($\theta_{As} \geq 1$). These differences in sticking coefficient can be taken as a direct evidence for a gallium–sulfur preferential bonding at the surface. Following this assumption the saturation coverage should be different for each investigated surface. However, as can be seen in Fig. 2, in the case of (4 × 1) and c (2 × 8) surfaces, for which the saturation coverage occurs in the in-

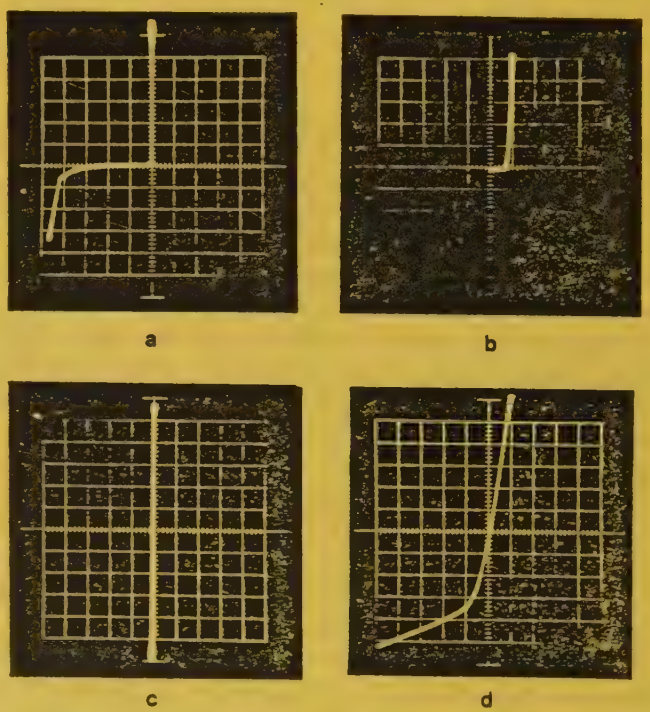


FIG. 5. Current/Voltage characteristics for Al on clean GaAs surface (a and b) and (2 × 1) H_2S saturated surface (c and d). (a) and (c): vertical scale 50 μA/div., horizontal scale 10 V/div. (b) vertical scale 50 μA/div., horizontal scale 0.5 V/div. and (d): vertical scale 200 μA/div., horizontal scale 0.2 V/div.

TABLE II. Variation of the sticking coefficient with surface stoichiometry and H_2S coverage.

Surface structure and arsenic surface coverage (θ_{As})	Sticking coefficient (θ_S is the saturation coverage)		
	0.1 θ_S	0.5 θ_S	θ_S
(4 × 1) θ_{As} 0.2–0.3	~1	5×10^{-3}	1.8×10^{-4}
c (2 × 8) θ_{As} 0.5–0.6	1.8×10^{-2}	3.5×10^{-3}	1.8×10^{-4}
c (4 × 4) θ_{As} 0.8–0.9	3.5×10^{-4}		
(1 × 1) $\theta_{As} \geq 1$	5×10^{-8}		

vestigated range of exposure, no significant difference in saturation coverage has been found. We think therefore that the observed differences in the sticking coefficient value cannot be so directly related to the type of bonding at the surface. It seems that they may be more likely due to differences in the point defect concentration of the surfaces under investigation. Vacancies at the surface may not all be involved in the reconstruction process, the remaining ones providing active sites for chemisorption. Assuming that the density of these remaining "free" defects decreases when the arsenic coverage increases it is possible to account for the observed differences in sticking coefficients.

Another difficult problem concerns the saturation coverage. We tried to determine the saturation coverage by using the layer model proposed by Ranke and Jacobi.[16] Following this model, the thickness of the adsorbed layer is given by

$$z = -\lambda_s \ln (J_s(z)/J_{so}),$$

where λ_s is the escape depth of Auger electrons for a transition occurring on the substrate atoms, and J_{so}, $J_s(z)$ are the intensities of this transition for surfaces respectively clean and covered by the adsorbed layer. As in Ref. 16, for the escape depth values we used

$$\lambda_{As}(M_{4,5}VV, 33 \text{ eV}) = 7 \text{ Å}$$

$$\lambda_{Ga}(M_3M_{4,5}M_{4,5}, 51 \text{ eV}) = 5 \text{ Å}.$$

The relation between coverage θ and thickness of the adsorbed layer was taken as $z = \theta d$, where d is the thickness of a monolayer. Assuming a value for d of 2.3 Å (according to the bond length in GaS, Ga_2S_3 and As_2S_3) we have plotted θ as a function of the H_2S exposure at room temperature for all the surfaces studied. A typical curve obtained in the case of the (4 × 1) surface is given in Fig. 6. Similar results have been obtained for the c (2 × 8) surface. The saturation coverage, as determined by using the decrease of Ga and As lines, may vary from one experiment to another between about 0.7 and 1 monolayer. It is presently difficult to be more precise on its value. In the case of the 700 K adsorption it is impossible to determine the saturation coverage in the same way since the behavior of the Ga and As lines is not consistent with the layer model. However, if the sulfur Auger line intensity at the saturation is considered, no significant difference is found between 300 and 700 K adsorptions.

The odd behavior of the Ga and As Auger lines during the 700 K adsorption process (Fig. 3) is tentatively explained by considering that an exchange reaction occurs between As and S atoms at the surface (H_2S is adsorbed in dissociated form at this temperature). Owing to the competition between As and S to form bonds with Ga, the As–Ga bond strength can be considerably reduced, and consequently arsenic evaporation from the surface may occur at a lower temperature than in the case of a clean surface (700 K instead of 800–850 K). This might result in the formation of an arsenic depleted layer as is in fact experimentally observed (Fig. 3). The (2 × 1) LEED pattern observed at this stage is then more probably due to a reconstruction of the surface involving both S and Ga atoms, than to a simple structure of adsorption. An alternative model similar to the one proposed by Ranke and Jacobi[16] to explain the oxygen interaction with {111} GaAs polar surfaces, can also be considered. If we assume the formation of sulfur compounds like As_2S_3 and Ga_2S_3 at the surface, a difference in vapor pressure[17] similar to the one observed between As_2O_3 and Ga_2O_3 may be the reason for the formation of an As depleted surface layer. However, such an evaporation of As-S compound might result in a decrease of the sulfur concentration at the surface, which is not experimentally observed. There is another experimental result which is interesting to consider here: even in the case of high temperature adsorption the Auger sulfur $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ (152 eV) line shape is different from the one observed in sulfides (S^{2-} state) by Losch.[18] It is in fact very similar to the one obtained for atomic or adsorbed sulfur.[18] Although such a result may be influenced by the impact of the electron beam at the surface, it is probable

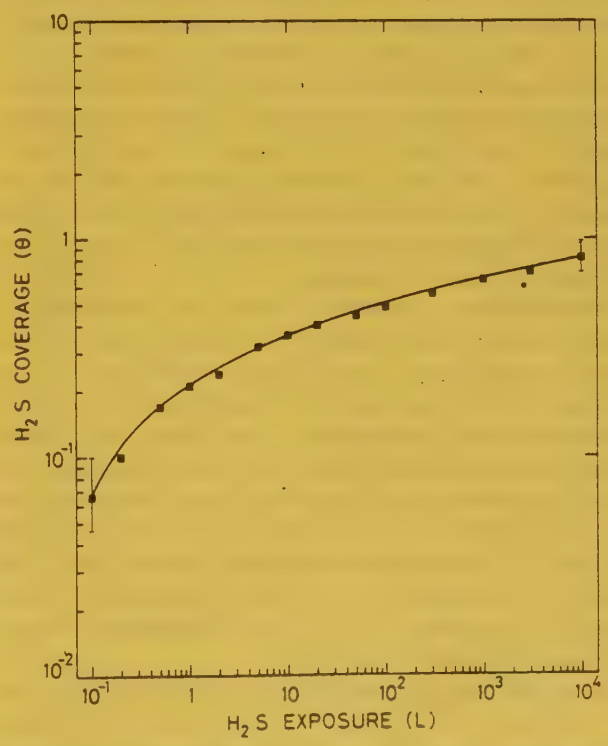


FIG. 6. H_2S coverage versus exposure in the case of the (4 × 1) surface (computed using the decrease of the Ga 51 eV Auger line upon adsorption). Vertical bars represent the experimental dispersion.

that the sulfur bond with substrate atoms remains somewhat different from a sulfide type bond.

Let us see now if additional information on the surface species and their bonding at the surface can be provided by the study of loss spectra (Table I). On the clean surface the 3.3, 5.7, 16.5, 21.6, and 23.7 eV losses are bulk related, while those observed at 8.7, 10.2 and 20.1 eV are closely associated with the nature of the surface.[19-20] In particular, the 20.1 eV loss is well known to be related to the transition from Ga 3*d* core level to Ga derived empty surface state band.[19] Losses near 8.7 and 10.2 eV are not so easily assigned. The decrease of the first one by As adsorption[20] seems to indicate that it is due to a transition involving Ga derived surface states. The second one, which is not affected by As adsorption, disappears for a H_2S coverage of about 10% of a monolayer. It may therefore also correspond to a transition involving surface states, possibly associated with arsenic dangling bonds. Actually, all the GaAs surface sensitive losses disappear in this range of H_2S coverage. In the meantime, new H_2S induced peaks arise at about 7.5 and 12 eV (spectrum B).A loss near 7.5 eV has been often reported in the study of the H_2S interaction with different substrates, such as for example Mo (100)[21] and Si (111) 7×7.[22] In the case of the Si surface it has been associated with atomic sulfur forming covalent bonds with Si atoms.[22] Actually, the 7.5 eV loss is observed here in the case of room temperature H_2S exposure, i.e. for molecularlike adsorption, as previously discussed. However this is not incompatible with the above interpretation, since the H_2S dissociation may occur under the irradiation of the electron beam during the recording of the spectrum.[23] It is interesting to compare spectra B and C which are related to room temperature molecular (disordered) adsorption, and spectrum D which corresponds to the 700 K atomic (ordered) adsorption. In this last spectrum, losses at 7.5, 11.2, 13.2, 18.2, and 19.5 eV should be associated with transitions involving levels induced by the interaction between chemisorbed atoms and the substrate. Therefore, the development of the 11.2 and 13.2 eV losses for high H_2S room temperature exposures (spectrum C) indicates that the dissociation of H_2S at the surface is coverage dependent, as is also observed in the case of the {110} GaAs surface.[24] Actually, the only peak which can be associated with H_2S in molecular form at the surface is the one observed near 12 eV in spectrum B. The new energy losses observed at 18.2 and 19.5 eV in spectrum D are probably induced by the modification of the bonding of sulfur atoms at the surface resulting in (2×1) reconstruction and As depletion at the surface, as discussed above. It is likely that these losses are due to excitations of Ga 3*d* electrons into empty sulfur-related states. This means that the Ga 3*d* core level energy relative to the Fermi level varies upon H_2S high temperature adsorption process. Such a behavior is in close agreement with the hypothesis of a drastic change in the bonding of Ga atoms at the surface that we propose in this case of adsorption.

To conclude the discussion dealing with the H_2S interaction with the GaAs {100} surfaces, it is important to note that we have no experimental information on the behavior of H atoms resulting from the H_2S dissociation at the surface. However, their desorption is rather probable at the investigated temperature (700 K).

We will now discuss briefly the results related to the Al/GaAs interface.[24] As we have mentioned above, no difference was found in the epitaxial relationship between Al layers deposited onto clean and H_2S saturated (2×1) GaAs surfaces. This means that the chemical nature of the semiconductor surface does not play a key role in this heteroepitaxial growth problem. On the contrary, drastic differences in electrical properties were observed between the two types of interfaces. Nearly ideal Schottky behavior was found in the case of clean GaAs surface, whereas the contact was clearly degenerate for the (2×1) H_2S saturated surface. This behavior can be related to the differences in surface atoms bonding discussed above. It is likely that sulfur atoms, located in As sites, induce electronic levels near the conduction band edge, and then pin the Fermi level close to this position. This results in a low barrier height at the metal/GaAs interface and consequently in a behavior of the contact similar to the one we have indeed observed.[26]

IV. SUMMARY AND CONCLUSION

By studying the H_2S adsorption onto GaAs {100} surfaces by AES, LEED, and ELS we have obtained the following main results:

(i) the H_2S adsorption is temperature and coverage dependent. At low temperature and relatively low exposure [$<10^3$ L for the c (2×8)] H_2S is adsorbed in molecular form and leads to the formation of a disordered layer. For higher exposure, a partial dissociation of the molecule occurs at the surface, as is indicated by the ELS results.

The increase of the temperature enhances the dissociation process. At 700 K, the dissociation adsorption induces a (2×1) reconstruction of the surface which corresponds to drastic changes in the bonding at the surface. It is suggested that an exchange reaction occurs at the surface between As and S atoms.

(ii) The room temperature H_2S sticking coefficient is extremely dependent on the As/Ga atomic ratio at the semiconductor surface. The higher value is found for the nearly As depleted (4×1) surface, the lower for the (1×1) As saturated surface. It is explained by considering that the concentration of point defects, which are active sites for chemisorption, decreases when the As surface coverage increases.

Concerning the Al/GaAs {100} interface, our results show that the epitaxial relationship between Al and GaAs does not depend on the chemical nature of the semiconductor surface: no difference was found between clean and (2×1) H_2S saturated surfaces. On the contrary, the electrical properties of the interface are strongly affected by the H_2S adsorption. Al contact on clean GaAs surface is of the Schottky type (ϕ_B = 0.76 eV) with nearly ideal characteristics, whereas it is quasi-ohmic on the (2×1) H_2S saturated surface. To explain this behavior, it is suggested that the sulfur atoms chemisorbed at the semiconductor surface induce electronic levels near the conduction band edge, resulting in a considerable lowering of the barrier height at the Al/GaAs interface. Such a result is of potential interest to obtain nonalloyed ohmic contacts. Work is in progress in our laboratory to obtain good ohmic contacts following this approach.

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to acknowledge helpful discussions with Prof. R. H. Williams and with Drs. D. Delagebeaudeuf, J. Chaplart, P. Etienne and M. Laviron. This work was supported by DGRST contract no. 78-72-156.

[1]K. F. Braun, Ann. Phys. Pogg. **153**, 556 (1874).
[2]See, for example, the proceedings of the previous PCSI conferences in J. Vac. Sci. Technol.
[3]R. H. Williams, R. R. Varma and V. Montgomery J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1418 (1979).
[4]A. Amith and P. Mark, J. Vac. Sci. Technol. **15**, 1344 (1978).
[5]J. Massies, P. Devoldere and N. T. Linh, J. Vac. Sci. Technol. **15**, 1353 (1978).
[6]P. Etienne, J. Massies and N. T. Linh J. Phys. E **10**, 1153 (1977). See also Ref. 13.
[7]J. R. Arthur, Surf. Sci. **43**, 449 (1974).
[8]J. Massies, P. Devoldere, P. Etienne and N. T. Linh. Proc. 7th Int. Vacuum Cong. and 3rd Int. Conf. Solid Surfaces, edited by R. Dobrozemsky, F. Rüdenauer, F. P. Viehböck and A. Breth (Vienna, 1977), p. 639.
[9]P. Drathen, W. Ranke and K. Jacobi, Surf. Sci. **77**, L 162 (1978).
[10]J. E. Rowe and H. Ibach, Phys. Rev. Lett. **31**, 102 (1973).
[11]J. Massies, P. Etienne and N. T. Linh, Surf. Sci. **80**, 550 (1979).
[12]J. Massies, J. Chapart and N. T. Linh, Solid State Commun. **32**, 707 (1979).
[13]J. Massies, J. Chaplart and N. T. Linh, Rev. Tech. Thomson-CSF **12**, 281 (1980).
[14]It should be noted that other electrical results have been reported on single crystal aluminium Schottky diodes, which slightly differ from those presented here ($\phi_B = 0.66$ eV instead of 0.76 eV) but in the case of the (100) Al/$c(2 \times 8)$ GaAs interface see A. Y. Cho and P. D. Dernier, J. Appl. Phys. **49**, 3328 (1978).
[15]P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, edited by Masson, **13**, 945 (1960).
[16]W. Ranke and K. Jacobi Surf. Sci. **47**, 525 (1975).
[17]See, for example, Ref. 15, **13**, 871.
[18]W. Losch, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 865 (1979).
[19]R. Ludeke and A. Koma, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 241 (1976).
[20]J. Massies, P. Etienne, F. Dezaly and N. T. Linh, Surf. Sci. (in press).
[21]J. M. Wilson, Surf. Sci. **57**, 499 (1976).
[22]K. Fujiwara and H. Ogata, Surf. Sci. **72**, 157 (1978).
[23]To increase the sensitivity, the ELS spectra are taken with a beam current of 10 μA instead of only 2 μA in the case of Auger measurements.
[24]M. Liehr and H. Lüth, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1200 (1979).
[25]A more detailed discussion will be given elsewhere.
[26]Similar drastic effects of extrinsic atoms in arsenic sites have been reported in the case of metal/InP interface (see for example Ref. 3).

A.IV.2

MONOCRYSTALLINE ALUMINIUM OHMIC CONTACT TO *n*-GaAs BY H_2S ADSORPTION

Monocrystalline aluminium ohmic contact to *n*-GaAs by H_2S adsorption

J. Massies, J. Chaplart, M. Laviron, and N. T. Linh
Thomson-CSF Central Research Laboratory, B. P. 10 91401 Orsay, France

(Received 22 August 1980; accepted for publication 9 February 1981)

700-K H_2S adsorption in the monolayer range onto the GaAs (100) surface induces profound modifications of surface properties. Al *in situ* epitaxially deposited near room temperature by molecular beam epitaxy (MBE) on a H_2S adsorbed semiconductor surface exhibits low-effective Schottky-barrier height. It is shown that this Schottky-barrier lowering can be used to obtain *monocrystalline nonalloyed* ohmic contacts with low specific-contact resistances.

PACS numbers: 73.20.Hb, 73.40.Ns, 73.30. + y, 85.30.Hi

It is well known that the Schottky-barrier height at the metal/covalent semiconductor interface is fixed at about the 2/3 of the semiconductor energy band gap.[1] However, there is a practical interest for device applications to change the value of this energetic barrier, in particular to a lower one for obtaining low-resistance ohmic contacts to semiconductor active layers.

Until recently this 2/3 empirical rule was explained by the preexistence of a high-density surface-state band on the semiconductor surface before the metal contact occurs, a concept which was first introduced thirty years ago by Bardeen.[2] In the last five years however, several research groups have demonstrated that for most of the III-V semiconductor (110) cleavage planes of good quality, there exist no electronic levels in the band gap and consequently, no band bending at the vacuum/semiconductor interface.[3–5] Spicer and his coworkers[6] have shown that on such surfaces, band bending arises from the interaction of a small fraction of a metal monolayer. Therefore, they proposed that the observed band bending, and subsequently the fixation of the Fermi level at the metal/semiconductor interface, is due to *defects* induced by metal condensation on the semiconductor surface.[6] However, at the (100) III-V semiconductor surface, which is the most used orientation for device applications, the situation seems to be somewhat different, since we have shown that, even for clean surfaces generated under ultrahigh vacuum (UHV), defects and consequently band bending are present at the free surface *before* the metal depostition.[7] Nevertheless, in both cases, the Fermi level and thus the Schottky-barrier height are fixed by electronic gap surface states whose position depends only on the nature of the semiconductor. Therefore, the problem of changing the barrier height at the metal/semiconductor interface remains the same. What can be done to modify the distribution of these gap surface states? Chemisorbed atoms may saturate dangling bonds due to defects such as steps or semiconductor vacancies, which are probably responsible for the observed surface band bending.[7,8] Moreover, the defects-associated surface states can be replaced by new *extrinsic* gap states which can possibly fix the surface Fermi level in a different position.[9]

In this letter we report on an attempt to modify the electrical properties of Al/GaAs contacts by simply changing the surface semiconductor characteristics. For this purpose we have studied the effect of H_2S chemisorbed at the surface of (100) GaAs epitaxial layers prior to metallization, on the I/V characteristics of Al/GaAs contacts. Semiconductor and metal layers were grown *in situ* by molecular beam epitaxy (MBE). The MBE system we used has already been described.[10] In this study, the GaAs layers were *n* type doped by tin in the range 10^{16}–10^{19} cm^{-3} and have a thickness of 1–2 μm. The H_2S gas, purchased from l'Air Liquide, is of purity 99.5%. A detailed study of its adsorption process on GaAs (100) is reported elsewhere.[11] A point of special interest here is the drastic dependence of the H_2S sticking coefficient on the so-called *surface stoichiometry*. This pa-

 0003-6951/81/090693-03$00.50 © 1981 American Institute of Physics

rameter is now well known to be connected to the surface reconstruction, [12–14] and to the *point defect concentration* at the surface.[15] Since the H_2S sticking coefficient is maximum for arsenic-depleted surfaces, which correspond to a high point defect density, it seems highly probable that H_2S adsorbs initially on defects and then can saturate the associated dangling bonds and surface electronic levels. Besides, new states may be expected from the change in the bonding at the surface. To discuss this last point let us consider the case of *dissociative adsorption*, which occurs at relatively high temperature (700 K).[11] Figure 1 gives the variation of As(33 eV), Ga (51 eV), and S (152 eV) Auger lines with increasing H_2S exposure. It can be noted that the H_2S adsorption saturates in the monolayer range near 10^3 Langmuirs (1 L = 10^{-6} Torr. s). At this coverage the surface structure changes from the well-known C (2×8) for the initial clean surface, to a well-defined (2×1) one near the saturation. Another striking effect is the drastic decrease in the As line between 30 and 10^3 L, while the Ga line remains constant. This effect and the associated change in surface structure are interpreted as a consequence of an exchange reaction between S and As atoms in the surface layer.[11] Hence from this chemisorption process, S–Ga bonds, are formed—competition with As–Ga bonds and new electronic surface states can then arise. Such electronic states have been evidenced by electron loss spectroscopy.[11] Now if a metal is deposited on a S-adsorbed GaAs surface, what is the effect of these new surface states on the Schottky barrier? To study this effect Al was deposited (330 K) *in situ* onto GaAs (100) MBE epitaxial layers (doped from 2 to 5×10^{16} cm^{-3}) having the C (2×8) *clean* surface structure or the (2×1) *sulfur-saturated* one. The properties of clean and sulfur-adsorbed metal/semiconductor interfaces are then compared. Particular attention has been focused on the doping level of the semiconductor and

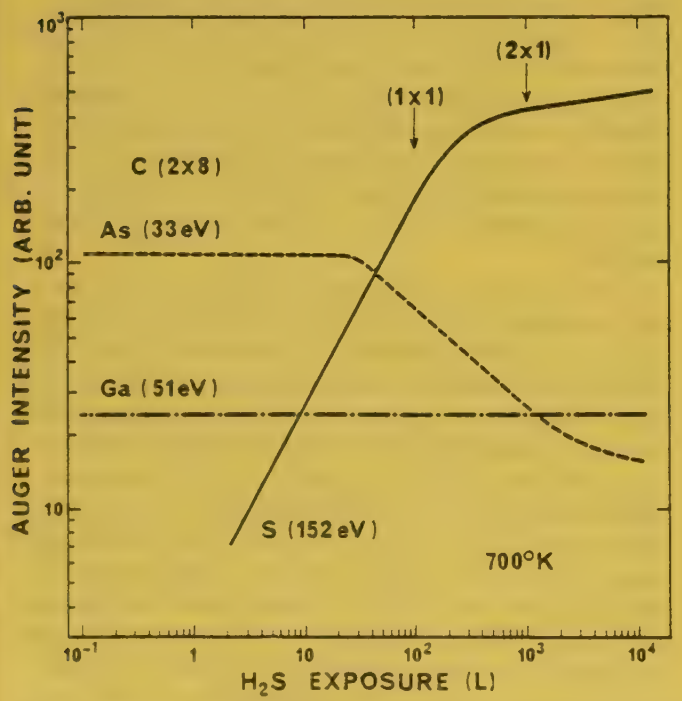


FIG. 1. Behavior of As, Ga, and S Auger lines with increasing H_2S exposure at 700 K.

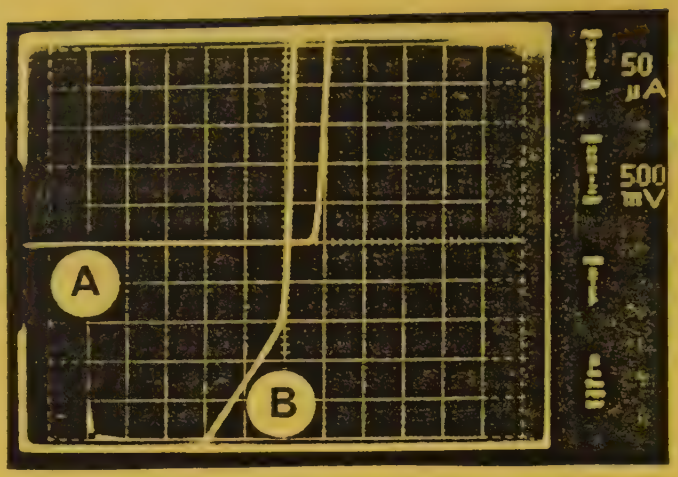


FIG. 2. Current/voltage characteristics for Al/clean C (2×8) GaAs (A) and Al/H_2S saturated (2×1) GaAs (B) interfaces as grown (350 K). Diameter of the diodes is 200 μm, vertical scale is 50 μA/ division, and horizontal scale is 500 mV/division.

the crystallographic orientation of the Al layer, which are identical in both cases (with or without S, the epitaxial relationship is (110) Al‖(100)GaAs).

The trace of the current-voltage characteristic for diodes with the C (2×8)GaAs surface is shown in Fig. 2(A). A Schottky barrier of 0.76 ± 0.02 eV has been deduced from I/V characteristic at a lower current-density range. Other important features of these diodes are the high reverse breakdown voltage, the low reverse current, and the value of the ideality factor which is very close to the unity. If we consider now the case of the sulfur adsorbed interface, the contact appears to be degenerated and then exhibits a quasi- ohmic behavior [Fig. 2(B)]. Clearly, the presence of sulfur in the monolayer range (i.e., $\sim 6.10^{14}$ at. cm^{-2} and a density of induced electronic states in the same order) is sufficient to degenerate the Al/GaAs contact. The effective barrier height has been estimated using several samples to be 0.40 ± 0.03 eV ($n \sim 1.08$).

According to the theory of ohmic contacts[16] such a decrease in Schottky-barrier height must have a significant influence on the specific contact resistance R_C,[17] which is the most important figure of merit for the transport characteristic of metal/semiconductor ohmic contacts. This effect was investigated on metal/semiconductor structures of the type GaAs SI/GaAs N^- (~1 μm)/GaAs N^+ (0.1 μm)/Al (0.3 μm) *with* and *without* adsorbed sulfur between N^+ semiconductor and metal layers. In the N^- layer, doping level is 1–

TABLE I. The effect of H_2S chemisorption on the specific contact resistance R_C of Al/GaAs interface. R_C is determined by using the transmission line contact (TLC) method.

N^+ layer (0.1 μm) (cm^{-3})	Semiconductor surface	R_c (Ω cm^2)
$\sim 1\times10^{18}$	clean C (2×8)	$>5\times10^{-3}$
	H_2S saturated (2×1)	$(1–3)\times10^{-4}$
2×10^{19}	clean C(2×8)	$(5–7)\times10^{-6}$
	H_2S saturated (2×1)	$(0.7–1.5)\times10^{-6}$

2.10^{16} cm^{-3}. The results obtained are summarized in Table I. The sulfur lowering of the Al/GaAs interfacial barrier is clearly evidenced by the observed differences in R_C values. The decrease of R_C is more pronounced for the low doping level of the N^+ interfacial layer. This agrees well with the fact that R_C decreases exponentially with decreasing barrier height in the thermionic-emission transport range ($n \leqslant 10^{18}$ cm^{-3}), whereas it is more slightly dependent on this parameter in a higher doping level range, where tunneling through the barrier dominates. If we compare the values of R_C, with and without the sulfur layer, with those calculated by Chang *et al.*[16] for different barrier heights and doping levels, we can estimate that the sulfur chemisorption reduces the Schottky barrier by a factor of 2. Hence we obtain a value of Φ_B of about 0.4 eV, which is in good agreement with the one determined from the I/V measurements on low doping material.

As previously pointed out this Schottky-barrier lowering can be explained by considering that the Fermi level pinning position at the surface, which actually fix the Schottky barrier height, is different *with* and *without* chemisorbed sulfur atoms. However, if we suppose that the sulfur acts as a dopant, it can be put forward that the observed lowering of the Schottky barrier is due to an image force effect, which strongly depends on the doping level. In order to account for the observed lowering of 0.4 eV, it is necessary to consider that there exists, between the GaAs as-grown layer ($n \sim 10^{16}$ cm^{-3}) and the metal, a n^+ layer with a doping level in the range of 10^{21} cm^{-3}. The first questionable point is that such a doping level is largely superior to the limit of solubility of sulfur in GaAs, which is known to be close to 5×10^{18} cm^{-3}. In fact, to observe an image-force lowering effect, it is sufficient that this extremely high doping level exists in a very thin surface layer (< 10 Å). However, such a shallow n^+ layer is completely depleted and thus should not affect the reverse I/V characteristic drastically.[18] This situation seems to be inconsistent with the experimental data (see Fig. 2).[19] Moreover, a heat treatment (700 K) which is expected to enhance the sulfur diffusion and thus modify the doping profile near the surface, has been found not to change the characteristics of the contact.

On the other hand, if quantum mechanical tunneling effect is considered the observed Schottky-barrier lowering of 0.4 eV can be attributed to the existence of an n^+ layer doped by sulfur up to the range of 10^{18} cm^{-3}. Such a doping level must not affect the carrier concentration of a layer doped to 2×10^{19} cm^{-3}. Therefore sulfur adsorption would not affect the contact resistance in the case where the GaAs layer is intentionally doped to 2×10^{19} cm^{-3}, which is once more in contradiction with experimental data (Table I).

However, other means of investigation, such as work function measurements during H_2S adsorption, seem to be necessary to undoubtedly prove a direct effect of chemisorbed atoms at the surface on the Schottky barrier height.

Nevertheless, we have shown that use of chemisorption can be an effective way to change electrical properties of metal/semiconductor junctions. In the case of Al/GaAs system, sulfur adsorption reduces the effective Schottky barrier height from 0.8 to 0.4 eV. This lowering is of practical interest for obtaining *nonalloyed single-crystal* ohmic contacts to *n*-type GaAs of very good surface quality and without any annealing.

The authors wish to thank Dr. C. E. C. Wood, Dr. D. Delagebeaudeuf, Dr. P. Etienne, and Dr. F. Damay for stimulating discussions and F. Dezaly for valuable technical assistance. This work has been supported mainly by the French DGRST under Contract No. 78-72-156.

[1]C. A. Mead and W. G. Spitzer, Phys. Rev. **134A** 713 (1964).
[2]J. Bardeen, Phys. Rev. **71**, 717 (1947).
[3]J. Van Laar and A. Huijser, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 769 (1976).
[4]G. M. Guichar, C. A. Sebenne, and G. A. Garry, Phys. Rev. Lett. **37**, 1158 (1976).
[5]J. Van Laar, A. Huijser, and T. L. Van Rooy, J. Vac. Sci. Technol. **14**, 894 (1977).
[6]W. E. Spicer, P. W. Chye, C. M. Garner, I. Lindau, and P. Pianetta, Surf, Sci. **86**, 763 (1979). W. E. Spicer, P. W. Chye, P. R. Skeath, C. Y. Su, and I. Lindau, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1422 (1979).
[7]J. Massies, P. Devoldere, and N. T. Linh, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 1244 (1979).
[8]D. Lohez and M. Lannoo, J. Vac, Sci. Technol. **16**, 1236 (1979).
[9]R. H. Williams, R. R. Varma, and V. Montgomery, J. Vac. Sci. Technol.**16**, 1418 (1979).
[10]P. Etienne, J. Massies, and N. T. Linh, J. Phys. E **10**, 1153 (1977); J. Massies, J. Chaplart, and N. T. Linh, Rev. Techn. Thomson-CSF **12**, 281 (1980).
[11]J. Massies, F. Dezaly and N. T. Linh, J. Vac. Sci. Technol. **17**, 1134 (1980).
[12]A. Y. Cho, J. Appl. Phys. **42**, 2074 (1971).
[13]J. Massies, P. Devoldere, P. Etienne, and N. T. Linh in *Proceedings 7th International Vacuum Congress and 3rd International Conference on Solid Surfaces*, edited by R. Dobrozemsky, F. Rüdenauer, F. P. Viehböck and A. Breth (Vienna, 1977), p. 639.
[14]P. Drathen, W. Ranke and K. Jacobi, Surf. Sci. **77**, L 162 (1978).
[15]J. Massies, P. Etienne, F. Dezaly, and N. T. Linh, Surf. Sci. **99**, 121 (1980).
[16]C. Y. Chang, Y. K. Fang, and S. M. Sze, Solid-State Electron. **14**, 541 (1971).
[17]Very low resistance ohmic contacts to *n* GaAs have been recently obtained by using the low value of the Schottky-barrier height at the metal/Ge interface. See R. Stall, C. E. C. Wood, K. Board, and L. F. Eastman Electron. Lett. **15**, 800 (1979). Nonalloyed (polycrystalline) ohmic contact on GaAs have also been reported by P. A. Barnes and A. Y. Cho [Appl. Phy. Lett. **33**, 651 (1978)] and W. T. Tsang [Appl. Phys. Lett. **33**, 1022 (1978)].
[18]J. M. Shannon Appl. Phys. Lett. **24**, 369 (1974).
[19]The extreme sensibility of the reverse I/V characteristic on the bias voltage in the case of sulfur-adsorbed interface can be seen as a direct consequence of modifications of the semiconductor surface states distribution induced by sulfur chemisorption. A detailed discussion of this point will be published elsewhere.